CLASSIC PAPERS IN PHYSICS

Annotated and translated for teaching purposes

HANS KANGRO editor

1

Planck's Original Papers in Quantum Physics

German and English edition

CLASSIC PAPERS IN PHYSICS

Annotated and translated for teaching purposes

HANS KANGRO editor

Volume 1

Planck's Original Papers in Quantum Physics

Planck's Original Papers in Quantum Physics

German and English edition

Annotated by
Hans KANGRO

Translated by
D. ter HAAR and Stephen G. BRUSH

TAYLOR & FRANCIS · LONDON
HALSTED PRESS
Division
JOHN WILEY & SONS · NEW YORK
1972

First published 1972 by Taylor & Francis Ltd., London and Halsted Press (a division of John Wiley & Sons Inc.) New York

Printed in Great Britain by Taylor & Francis Ltd. 10-14 Macklin Street, London, WC2B 5NF

© 1972 Taylor & Francis Ltd.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior permission of the copyright owner.

Library of Congress Cataloging in Publication Data

Planck, Max Karl Ernst Ludwig, 1858–1947.
Original papers in quantum physics.

(Classic papers in physics)
"A Halsted Press book."

Includes in German and in English translation: Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung and Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum.

1. Spectral energy distribution. I. Planck, Max Karl Ernst Ludwig, 1858–1947. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum. English & German. 1973. II. Title. III. Series.

QC475. P55 1973 539.2 72–13263
ISBN 0–470–69105–0

Editorial Board

EVERT M. BRUINS, Amsterdam
STEPHEN G. BRUSH, College Park, Maryland
TETU HIROSIGE, Tokyo
HANS KANGRO, Hamburg
ALLEN L. KING, Hanover, New Hampshire

UNESCO Subvention—1970-DC/2. 1/414/28

Foreword

By 1970 the time was ripe for a joint international meeting of physics teachers and historians of science for the purpose of assessing the present situation and exploring new directions for the role of the history of physics in physics education. The International Commission on Physics Education of the International Union of Pure and Applied Physics therefore appointed an Organizing Committee to solicit funds, select participants, develop a program, and conduct the International Working Seminar on the Role of the History of Physics in Physics Education. One of the outcomes of this Seminar is the preparation of this booklet especially for physics teachers.

In selecting Max Planck's epoch-making papers of 1900 on quantum theory we have chosen to face squarely the realities emphasized by many participants in the discussions of the Seminar: history is not an easily digestible supplement which can be simply pulled off the shelf and added to the austere diet of the traditional physics course. The original sources of the history of physics are often written in a language that students find difficult or impossible to read; even after translation, there are many technical aspects that must be explained and related to the problems of an earlier research tradition. An important contribution for the teacher therefore would be original classic papers carefully annotated and translated so he can have at hand an authoritative interpretation of them. The Seminar recommended that a series of monographs of this nature be published. This book contains an example produced by several participants in the Seminar.

Dartmouth College
Hanover
New Hampshire U.S.A.

January 1972

Allen L. King
Chairman
Organizing
Committee for
the Seminar

Vorwort

Um 1970 war die Zeit für ein gemeinsames Treffen der Physik Unterrichtenden und Naturwissenschaftshistoriker gekommen, um die gegenwärtige Lage über die Rolle, welche die Physikgeschichte in der Physikausbildung spielt, zu prüfen und neue Leitlinien dafür zu erforschen. Die der Internationalen Union für reine und angewandte Physik angegliederte Internationale Kommission für den Physikunterricht betraute darum ein Organisationskomitee mit der Aufgabe, Geldquellen ausfindig zu machen, Teilnehmer auszuwählen, ein Programm aufzustellen und das Internationale Arbeitsseminar über die Rolle der Physikgeschichte in der Physikausbildung zu leiten. Eines der Ergebnisse dieses Seminars bildet die Herstellung des folgenden speziell für den Physik Unterrichtenden bestimmten Bändchens.

Mit der Auswahl der epochemachenden Abhandlungen Max Plancks über die Quantentheorie vom Jahre 1900 haben wir es unternommen, in geeigneter Weise den tatsächlichen Gegebenheiten gerecht zu werden, wie sie von vielen Teilnehmern in den Gesprächen des Seminars hervorgehoben wurden: Geschichte ist keine leicht verdauliche Zutat, welche man einfach vom Bücherregal herabzunehmen und der herben Kost der herkömmlichen Physikunterweisung beizufügen braucht. Die Originalquellen der Physikgeschichte sind oft in einer für Lernende schwierigen oder gar unverständlichen Sprache abgefaßt; selbst nach einer Übersetzung der Quellen bleiben noch viele Fachbegriffe und -anschauungen, die geklärt und in einen Zusammenhang mit der vorangehenden überlieferten Forschung gestellt werden müssen. Ein wichtiger Beitrag für den Unterrichtenden wären daher sorgfältig mit Anmerkungen versehene und übersetzte klassische Originalabhandlungen, so daß der Unterrichtende eine zuverlässige Texterklärung zur Hand hat. Das Seminar empfahl, Einzeldarstellungen dieser Art in einer Reihe erscheinen zu lassen. Mit diesem Buch wird als Beispiel eine solche Darstellung vorgelegt, welche von mehreren Seminarteilnehmern ausgearbeitet worden ist.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the encouragement of the United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization, the Alfred P. Sloan Foundation of New York, and the National Science Foundation of Washington, D.C., in supporting the seminar where plans for initiating this series of annotated original contributions in physics were formulated. Particularly we thank the Sloan Foundation and UNESCO for partially subsidizing the publication of the first volume. We are indebted to Mrs. Nelly Planck, M.D., to Mr. Hans P. Hillig of Cologne and to the publishers F. Vieweg of Braunschweig for their permission to reprint two papers of Planck on quantum physics (1900) for the first volume in the series and to Professor Dirk ter Haar and to Pergamon Press for their permission to use the English translation in "The Old Quantum Theory". We especially thank Dr. R. E. W. Maddison, F.S.A., of London for his kind help in arranging for this publication and the publishers for producing it.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization (UNESCO), der Alfred P. Sloan Foundation in New York und der National Science Foundation in Washington Dank für die Unterstützung abzustatten, die sie dem Seminar gewährten, in welchem die Pläne zur Begründung dieser Reihe kommentierter Originalabhandlungen der Physik Gestalt annahmen. Insbesondere danken wir der Alfred P. Sloan Foundation und der UNESCO, zur Herausgabe des ersten Bandes durch finanzielle Zuwendungen beigetragen zu haben. Unser Dank gebührt Frau Dr. Nelly Planck und Herrn Hans P. Hillig in Köln sowie dem Verlag F. Vieweg in Braunschweig für ihr Einverständnis mit dem Abdruck zweier Abhandlungen Plancks über Quantenphysik (1900) in diesem ersten Bande der Reihe, Herrn Professor Dr. Dirk ter Haar und der Pergamon Press für die Bereitwilligkeit, mit der sie die englische Übertragung in "The Old Quantum Theory" für diesen Zweck zur Verfügung stellten. Ebenso gern danken wir Herrn Dr. R. E. W. Maddison, F.S.A., London, für seine freundliche Hilfe, durch welche er diese Veröffentlichung in die Wege geleitet, und dem Verlag für die Tatkraft, mit der er diese verwirklicht hat.

Table of Contents — Inhaltsverzeichnis

Foreword by Allen L. King, English and German v

Acknowledgements, English and German vii

Table of Contents — Inhaltsverzeichnis viii

1. Einleitung von Hans Kangro 1

2. Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung, von Max Planck (Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Bd. 2, S. 202–204, 1900) 3

3. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum, von Max Planck (Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Bd. 2, S. 237–245, 1900) 6

4. Anmerkungen, von Hans Kangro 15

Quellen 30

5. Introduction by Hans Kangro translated by Stephen G. Brush 33

6. On an improvement of Wien's equation for the spectrum by Max Planck (English translation of "Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung" reprinted from D. ter Haar, The Old Quantum Theory, Oxford, 1967, by permission of Pergamon Press) 35

7. On the theory of the energy distribution law of the normal spectrum, by Max Planck (English translation of "Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum" reprinted from D. ter Haar, The Old Quantum Theory, Oxford, 1967, by permission of Pergamon Press) 38

8. Notes by Hans Kangro translated by Stephen G. Brush 46

Sources 60

1. Einleitung

Die folgenden beiden Abhandlungen Plancks stellen nur einen sehr kleinen Ausschnitt aus der geschichtlichen Entwicklung unseres Wissens um die spektrale Energieverteilung elektromagnetischer Strahlung dar. Sie sind das Ergebnis einer langen Kette von Untersuchungen zum Thema, die nicht nur Planck seit 1878 über irreversible Vorgänge und — nach Anregung durch die vor allem von H. Hertz ausgearbeitete Maxwellsche Theorie — ab ca. 1891 über die Anwendung der Thermodynamik auf elektromagnetische Vorgänge angestellt hat, sondern welche auch viele andere Gelehrte mindestens im 19. Jahrhundert experimentell und theoretisch zusammengetragen haben. Planck hat nicht aus dem Nichts geschaffen. Theoretisch am unmittelbarsten gehen seinen Ansätzen Wilhelm Wiens Forschungen voraus, der nicht nur die Entropie der (resonatorfreien) Strahlung 1894 einführt, sondern auch 1893 und 1894 durch Auffindung mehrerer Gesetzmäßigkeiten die 1860 von Gustav Robert Kirchhoff aufgestellte Funktion der Strahlung eines schwarzen Körpers (Normkörpers) in ihrer Form einschränkt, bis er 1896 gleichzeitig und unabhängig von Friedrich Paschen das heute nach W. Wien genannte Energieverteilungsgesetz findet. Aber auch etwa auf J. H. Poyntings Satz über den Energiestrom greift Planck ebenso zurück wie auf das von Josef Stefan 1879 aus Messungen früherer Autoren erschlossene und 1894 von L. Boltzmann theoretisch hergeleitete Gesamtstrahlungsgesetz. Ja, als "Jugenderinnerung" mag Planck vielleicht in den neunziger Jahren noch seine intensive Beschäftigung im Jahre 1878 mit John Tyndalls Ausführungen über die Wärmestrahlung gegenwärtig sein.

Auf der anderen Seite bedeuten die Ergebnisse, wie sie in jenen zwei Abhandlungen zutage treten, nur allererste Schritte in Richtung einer sich viel später entwickelnden Quantentheorie. Planck hat in den Jahren 1900 und 1901 noch keine Vorstellung von einer eigentlich neuen, später so genannten Quantenhypothese. Noch lehnt er sich 1900 in mehrfacher Hinsicht eng an L. Boltzmanns Statistik diskreter "lebendiger Kräfte" an und weiß z.B. noch nichts von einer "Bosestatistik". Noch auch sieht Planck seine neue, übrigens von Zeitgenossen ebenfalls "Wien–Plancksche" Gleichung bezeichnete Strahlungsfunktion lediglich als einen Vorschlag an, welcher experimentell geprüft werden soll. Diese Überprüfung, im

Langwellenbereich besonders von Heinrich Rubens vorgenommen, sollte noch über zwei Jahrzehnte währen. Die erwähnten Unvollkommenheiten der Theorie selbst und ihrer Beziehung zum Experiment haften übrigens jedem physikalischen Problem an.

In der Physikgeschichte werden jene beiden Schriften für "Meilensteine" gehalten, weil sich im 20. Jahrhundert herausgestellt hat, daß sie ein neues Feld der Physik erschlossen haben — ein Feld unter anderen, die gleichfalls etwa um diese Zeit aktuell wurden (z.B. Elektronenvorstellung, Röntgenstrahlen, Relativitätsprinzip, Kernstrahlen).

Quellen, die darüber Auskunft geben könnten, in welchen einzelnen Gedankenschritten Planck die Strahlungsgleichung und anschließend ihre statistische Begründung gefunden hat, sind so gut wie nicht erhalten. Denn der handschriftliche Nachlaß Plancks in Berlin ist im zweiten Weltkriege fast ganz verbrannt. So ist man im wesentlichen auf ein genaues Studium der Veröffentlichungen Plancks und seiner Zeitgenossen und Vorgänger sowie von Kongreßschriften angewiesen. Berücksichtigt man dabei angemessen auch die Schriften der Experimentatoren und versäumt es nicht, auch die Zahlenwerte nachzuprüfen, so läßt sich zumindest ein grobes Bild über die bis und um 1900 vorhandenen Möglichkeiten gewinnen, welche die Physiker hatten, um zu ihren Erkenntnissen zu gelangen und sie zu begründen. Dieses Bild kommt den tatsächlichen Ereignissen nahe. Spätere, rückblickende Erinnerungen Plancks und anderer Autoren zeigen nachweislich im allgemeinen diesen Wahrheitsgehalt nicht.

Hamburg
Januar 1972

Hans Kangro

2. Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung[1]

von M. Planck.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 19. October 1900.)
(Vgl. oben S. 181.)[1a]

Die von Hrn. Kurlbaum in der heutigen Sitzung mitgeteilten interessanten Resultate[2] der von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Rubens auf dem Gebiete der längsten Spectralwellen ausgeführten Energiemessungen haben die zuerst von den Herren Lummer und Pringsheim auf Grund ihrer Beobachtungen aufgestellte Behauptung nachdrücklich bestätigt, dass das Wien'sche Energieverteilungsgesetz nicht die allgemeine Bedeutung besitzt, welche ihm bisher von mancher Seite zugeschrieben worden war,[3] sondern dass dies Gesetz vielmehr höchstens den Charakter eines Grenzgesetzes[4] hat, dessen überaus einfache Form nur einer Beschränkung auf kurze Wellenlängen bez. tiefe Temperaturen ihren Ursprung verdankt (1). Da ich selber die Ansicht von der Notwendigkeit des Wien'schen Gesetzes auch an dieser Stelle vertreten habe,[5] so sei es mir gestattet, hier kurz darzulegen, wie sich die von mir entwickelte elektromagnetische Theorie der Strahlung zu den Beobachtungsthatsachen stellt.

Nach dieser Theorie ist das Energieverteilungsgesetz bestimmt, sobald die Entropie S eines auf Bestrahlung ansprechenden linearen[6] Resonators als Function seiner Schwingungsenergie[7] U bekannt ist. Ich habe indes schon in meiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand hervorgehoben (2), dass der Satz der Entropievermehrung an und für sich noch nicht hinreicht, um diese Function vollständig anzugeben;[8] zur Ansicht von der Allgemeinheit des Wien'schen Gesetzes wurde ich vielmehr durch eine besondere Betrachtung geführt, nämlich durch die Berechnung einer unendlich kleinen Entropievermehrung eines in einem stationären Strahlungsfelde befindlichen Systems von n gleichen Resonatoren auf zwei

(1) Auch Hr. Paschen hat, wie er mir brieflich mitteilte, neuerdings merkliche Abweichungen vom Wien'schen Gesetz festgestellt.

(2) M. Planck, *Ann. d. Phys.* **1** [=306], p. 730, 1900.

verschiedene Weisen, wodurch sich die Gleichung (1) ergab:

$$dU_n \,.\, \Delta U_n \,.\, f(U_n) = n\, dU \,.\, \Delta U \,.\, f(U),$$

wobei

$$U_n = nU \quad \text{und} \quad f(U) = -\tfrac{3}{5}\frac{d^2S}{dU^2},$$

aus welcher dann das Wien'sche Gesetz in der Form hervorgeht:[9]

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\text{const.}}{U}.$$

In jener Functionalgleichung stellt der Ausdruck auf der rechten Seite sicher die genannte Entropieänderung dar, weil sich n ganz gleiche Vorgänge unabhängig voneinander abspielen, deren Entropieänderungen sich daher einfach addiren müssen. Dagegen würde ich es wohl für möglich, wenn auch immer noch für nicht leicht begreiflich und jedenfalls schwer beweisbar ansehen, dass der Ausdruck links nicht allgemein die ihm früher von mir zugeschriebene Bedeutung besitzt, mit anderen Worten: dass die Werte von U_n, dU_n und ΔU_n gar nicht hinreichen, um die fragliche Entropieänderung zu bestimmen, sondern dass dazu auch U selber bekannt sein muss.[10] Im Verfolg dieses Gedankens bin ich schliesslich dahin gekommen, ganz willkürlich Ausdrücke für die Entropie zu construiren, welche, obwohl complicirter als der Wien'sche Ausdruck, doch allen Anforderungen der thermodynamischen und elektromagnetischen Theorie ebenso vollkommen Genüge zu leisten scheinen wie dieser.

Unter den so aufgestellten Ausdrücken ist mir nun einer besonders aufgefallen, der dem Wien'schen an Einfachheit[11] am nächsten kommt, und der, da letzterer nicht hinreicht, um alle Beobachtungen darzustellen, wohl verdienen würde, daraufhin näher geprüft zu werden. Derselbe ergiebt sich, wenn man setzt (2):

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}.$$[12]

(1) l. c. p. 732.

(2) Ich gehe aus von dem zweiten Differentialquotienten von S nach U, weil diese Grösse eine einfache physikalische Bedeutung besitzt. (l. c. p. 731.)[13]

Er ist bei weitem der einfachste unter allen Ausdrücken, welche S als logarithmische Function von U liefern (was anzunehmen die Wahrscheinlichkeitsrechnung[14] nahe legt) und welche ausserdem für kleine Werte von U in den obigen Wien'schen Ausdruck übergehen. Mit Benutzung der Beziehung

$$\frac{dS}{dU}=\frac{1}{T}$$

und des Wien'schen „Verschiebungs"gesetzes (1) erhält man hieraus die zweiconstantige[15] Strahlungsformel:[16]

$$E=\frac{C^{\lambda-5}}{e^{c/\lambda T}-1},$$

welche, soweit ich augenblicklich sehen kann, den Gang der seither publicirten Beobachtungszahlen ebenso befriedigend wiedergiebt, wie die besten bisher aufgestellten Spectralgleichungen, nämlich die von Thiesen (2),[17] die von Lummer–Jahnke (3) und die von Lummer–Pringsheim (4). (Wird an einigen Zahlen[18] erläutert.) Ich möchte mir daher erlauben, Ihre Aufmerksamkeit auf diese neue Formel zu lenken, die ich vom Standpunkt der elektromagnetischen Strahlungstheorie aus nächst der Wien'schen für die einfachste halte.

(1) Der Ausdruck des Wien'schen Verschiebungsgesetzes ist einfach:[19]

$$S=f\left(\frac{U}{\nu}\right),$$

wo ν die Schwingungszahl des Resonators bedeutet. Ich werde dies bei einer anderen Gelegenheit darlegen.

(2) M. Thiesen, *Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch.* **2**, p. 67, 1900. Dort findet sich auch bemerkt, dass Hr. Thiesen seine Formel schon aufgestellt hatte, ehe die Herren Lummer u. Pringsheim ihre Messungen auf grössere Wellenlängen ausdehnten, was ich hier hervorhebe, weil ich vor dem Erscheinen der citirten Publication eine etwas andere Darstellung gegeben hatte (M. Planck, *Ann. d. Phys.* **1** [=**306**], p. 719, 1900).

(3) O. Lummer u. E. Jahnke, *Ann. d. Phys.* **3** [=**308**], p. 288, 1900.

(4) O. Lummer u. E. Pringsheim, *Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch.* **2**, p. 174, 1900.

3. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum[20]

von M. Planck.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1900.)
(Vgl. oben S. 235.)[20a]

M. H.! Als ich vor mehreren Wochen die Ehre hatte, Ihre Aufmerksamkeit auf eine neue Formel zu lenken, welche mir geeignet schien, das Gesetz der Verteilung der strahlenden Energie auf alle Gebiete des Normalspectrums auszudrücken (1), gründete sich meine Ansicht von der Brauchbarkeit der Formel, wie ich schon damals ausführte, nicht allein auf die anscheinend gute Uebereinstimmung der wenigen Zahlen, die ich Ihnen damals mitteilen konnte, mit den bisherigen Messungsresultaten (2), sondern hauptsächlich auf den einfachen[21] Bau der Formel und insbesondere darauf, dass dieselbe für die Abhängigkeit der Entropie eines bestrahlten monochromatisch schwingenden Resonators von seiner Schwingungsenergie einen sehr einfachen logarithmischen Ausdruck[22] ergiebt, welcher die Möglichkeit einer allgemeinen Deutung jedenfalls eher zu versprechen schien, als jede andere bisher in Vorschlag gebrachte Formel, abgesehen von der Wien'schen, die aber durch die Thatsachen nicht bestätigt wird.

Entropie bedingt Unordnung, und diese Unordnung glaubte ich erblicken zu müssen in der Unregelmässigkeit, mit der auch im vollkommen stationären Strahlungsfelde die Schwingungen des Resonators ihre Amplitude und ihre Phase wechseln, sofern man Zeitepochen betrachtet, die gross sind gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Messung. Die constante Energie des stationär schwingenden Resonators ist danach nur als ein zeitlicher Mittelwert[24] aufzufassen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als der augenblickliche Mittelwert der Energien einer grossen Anzahl von gleichbeschaffenen Resonatoren, die sich im nämlichen stationären Strahlungsfelde weit genug entfernt voneinander befinden, um sich nicht

(1) M. Planck, *Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch.* **2**, p. 202, 1900.

(2) Inzwischen haben die Herren H. Rubens und F. Kurlbaum (*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* vom 25. October 1900, p. 929) für sehr lange Wellen eine directe Bestätigung gegeben.[23]

gegenseitig direct zu beeinflussen. Da somit die Entropie eines Resonators durch die Art der gleichzeitigen Energieverteilung auf viele Resonatoren bedingt ist, so vermutete ich, dass sich diese Grösse durch Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, deren Bedeutung für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Hr. L. Boltzmann (1) zuerst aufgedeckt hat, in die elektromagnetische Theorie der Strahlung würde berechnen lassen müssen.[25] Diese Vermutung hat sich bestätigt; es ist mir möglich geworden, einen Ausdruck für die Entropie eines monochromatisch schwingenden Resonators, und somit auch für die Verteilung der Energie im stationären Strahlungszustand, d. h. im Normalspectrum, auf deductivem Wege zu ermitteln, wobei es nur nötig wird, der von mir in die elektromagnetische Theorie eingeführten Hypothese der „natürlichen[26] Strahlung" eine etwas weitergehende Fassung zu geben als bisher. Ausserdem aber haben sich hierbei noch andere Beziehungen ergeben, die mir für weitere Gebiete der Physik und auch der Chemie von erheblicher Tragweite zu sein scheinen.

Indessen liegt mir heute nicht sowohl daran, jene Deduction, welche sich auf die Gesetze der elektromagnetischen Strahlung, der Thermodynamik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung stützt, hier systematisch in allen Einzelheiten durchzuführen, als vielmehr daran, Ihnen den eigentlichen Kernpunkt der ganzen Theorie möglichst übersichtlich darzulegen, und dies kann wohl am besten dadurch geschehen, dass ich Ihnen hier ein neues, ganz elementares Verfahren beschreibe, durch welches man, ohne von einer Spectralformel oder auch von irgend einer Theorie etwas zu wissen, mit Hülfe einer einzigen Naturconstanten die Verteilung einer gegebenen Energiemenge auf die einzelnen Farben des Normalspectrums, und dann mittels einer zweiten Naturconstanten auch die Temperatur dieser Energiestrahlung zahlenmässig berechnen kann. Es wird Ihnen bei dem anzugebenden Verfahren manches willkürlich und umständlich erscheinen, aber ich lege hier, wie gesagt, nicht Wert auf den Nachweis der Notwendigkeit und der leichten praktischen Ausführbarkeit, sondern nur auf die Klarheit und Eindeutigkeit der gegebenen Vorschriften zur Lösung der Aufgabe.

(1) L. Boltzmann, namentlich *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien* (II) **76**, p. 373, 1877 [=1878].

In einem von spiegelnden Wänden umschlossenen diathermanen[27] Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c befinden sich in gehörigen Abständen voneinander eine grosse Anzahl von linearen monochromatisch schwingenden Resonatoren, und zwar N mit der Schwingungszahl[28] ν (pro Secunde), N' mit der Schwingungszahl ν', N'' mit der Schwingungszahl ν'' etc., wobei alle N grosse Zahlen sind. Das System enthalte eine gegebene Menge Energie: die Totalenergie E_t, in erg, die teils in dem Medium als fortschreitende Strahlung, teils in den Resonatoren als Schwingung derselben auftritt. Die Frage ist, wie sich im stationären Zustand diese Energie auf die Schwingungen der Resonatoren und auf die einzelnen Farben der in dem Medium befindlichen Strahlung verteilt und welche Temperatur dann das ganze System besitzt.

Zur Beantwortung dieser Frage fassen wir zuerst nur die Schwingungen der Resonatoren[29] ins Auge, und erteilen ihnen versuchsweise bestimmte willkürliche Energien, nämlich den N Resonatoren ν etwa die Energie E, den N' Resonatoren ν' die Energie E' etc. Natürlich muss die Summe:

$$E+E'+E''+\ldots=E_0$$

kleiner sein als E_t. Der Rest E_t-E_0 entfällt dann auf die im Medium befindliche Strahlung. Nun ist noch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Resonatoren innerhalb jeder Gattung vorzunehmen, zuerst die Verteilung der Energie E auf die N Resonatoren mit der Schwingungszahl ν. Wenn E als unbeschränkt teilbare Grösse angesehen wird, ist die Verteilung auf unendlich viele Arten möglich. Wir betrachten aber — und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung — E als zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl endlicher gleicher Teile und bedienen uns dazu der Naturconstanten $h=6{,}55\,.\,10^{-27}$ [erg × sec].[30] Diese Constante mit der gemeinsamen Schwingungszahl ν der Resonatoren multiplicirt ergiebt das Energieelement ϵ in erg,[31] und durch Division von E durch ϵ erhalten wir die Anzahl P der Energieelemente, welche unter die N Resonatoren zu verteilen sind. Wenn der so berechnete Quotient keine ganze Zahl ist, so nehme man für P eine in der Nähe gelegene ganze Zahl.[32]

Nun ist einleuchtend, dass die Verteilung der P Energieelemente auf die N Resonatoren nur auf eine endliche ganz bestimmte Anzahl von Arten erfolgen kann. Jede solche Art

der Verteilung nennen wir nach einem von Hrn. Boltzmann für einen ähnlichen Begriff gebrauchten Ausdruck eine „Complexion".[33] Bezeichnet man die Resonatoren mit den Ziffern 1. 2. 3 ... bis N, schreibt diese der Reihe nach nebeneinander, und setzt unter jeden Resonator die Anzahl der auf ihn entfallenden Energieelemente, so erhält man für jede Complexion ein Symbol von folgender Form:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Hier ist $N=10$, $P=100$ angenommen. Die Anzahl aller möglichen Complexionen ist offenbar gleich der Anzahl aller möglichen Ziffernbilder, die man auf diese Weise. bei bestimmtem N und P, für die untere Reihe erhalten kann. Um jedes Missverständnis auszuschliessen, sei noch bemerkt, dass zwei Complexionen als verschieden anzusehen sind, wenn die entsprechenden Ziffernbilder dieselben Ziffern, aber in verschiedener Anordnung, enthalten. Aus der Combinationslehre ergiebt sich die Anzahl aller möglichen Complexionen zu

$$\frac{N\,.\,(N+1)\,.\,(N+2)\,\ldots\,(N+P-1)}{1\,.\,2\,.\,3\,\ldots\,P}=\frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}$$

und mit genügender Annäherung[34]

$$=\frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}.$$

Dieselbe Rechnung führen wir bei den Resonatoren der übrigen Gattungen aus, indem wir für jede Resonatorgattung die Anzahl der bei der für sie angenommenen Energie möglichen Complexionen bestimmen. Die Multiplication aller so erhaltenen Zahlen ergiebt dann die Gesamtzahl $\mathfrak{R}$ der bei der versuchsweise vorgenommenen Energieverteilung in allen Resonatoren zusammengenommen möglichen Complexionen.

So entspricht auch jeder anderen willkürlich vorgenommenen Energieverteilung[35] E, E', E'', ... eine in der angegebenen Weise zu bestimmende Zahl $\mathfrak{R}$ von möglichen Complexionen. Unter allen Energieverteilungen nun, welche bei constant gehaltenem $E_0=E+E'+E''+\ldots$ möglich sind, giebt es eine einzige ganz bestimmte. für welche die Zahl der möglichen Complexionen $\mathfrak{R}_0$ grösser ist als für jede andere: diese Energieverteilung suchen wir auf, eventuell durch Probiren; denn sie

ist gerade diejenige, welche die Resonatoren im stationären Strahlungsfelde annehmen. wenn sie insgesamt die Energie E_0 besitzen. Dann lassen sich alle Grössen E, E', E'' ... durch die eine Grösse E_0 ausdrücken. Durch Division von E durch N, von E' durch N' etc. erhält man dann den stationären Wert der Energie U_ν, $U_{\nu'}$, $U_{\nu''}$ ... eines einzelnen Resonators[36] einer jeden Gattung, und daraus auch die räumliche Dichtigkeit der dem Spectralbezirk ν bis $\nu+d\nu$ angehörenden strahlenden Energie im diathermanen Medium:[37]

$$u_\nu\, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot U_\nu\, d\nu,$$

wodurch auch die in dem Medium enthaltene Energie bestimmt ist.

Von allen angeführten Grössen erscheint jetzt nur noch E_0 als willkürlich gewählt. Man sieht aber leicht, wie auch noch E_0 aus der gegebenen totalen Energie E_t zu berechnen ist. Denn wenn der gewählte Wert von E_0 etwa einen zu grossen Wert von E_t ergeben sollte, so ist er entsprechend zu verkleinern, und umgekehrt.[38]

Nachdem so die stationäre Energieverteilung mit Hülfe der einen Constante h ermittelt ist, findet man die entsprechende Temperatur ϑ in Celsiusgraden[38a] mittels einer zweiten Naturconstanten $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ [erg:grad] durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\vartheta} = k\, \frac{d \log \mathfrak{R}_0}{dE_0}.$$

Das Product $k \log \mathfrak{R}_0$ ist die Entropie[39] des Systems der Resonatoren; sie ist die Summe der Entropien aller einzelnen Resonatoren.

Es würde nun freilich sehr umständlich sein, die angegebenen Rechnungen wirklich auszuführen, obwohl es gewiss nicht ohne Interesse wäre, an einem einfachen Fall einmal den so zu erreichenden Grad von Annäherung an die Wahrheit zu prüfen. Viel directer[40] zeigt eine allgemeinere, genau an der Hand der gegebenen Vorschriften ausgeführte durchaus mühelose Rechnung, dass die auf solche Weise bestimmte normale Energieverteilung im durchstrahlten Medium dargestellt wird durch den Ausdruck:[41]

$$u_\nu\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{h\nu/k\vartheta} - 1},$$

welcher genau der von mir früher angegebenen Spectralformel entspricht:

$$E_\lambda \, d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5} \, . \, d\lambda}{e^{c_2/\lambda\vartheta} - 1}.$$

Die formalen Abweichungen sind bedingt durch die Unterschiede in der Definition von u_ν und E_λ. Die obere Formel ist insofern etwas allgemeiner, als sie für ein ganz beliebiges diathermanes Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c gilt. Die mitgeteilten Zahlenwerte von h und k habe ich aus dieser Formel nach den Messungen von F. Kurlbaum (1) und von O. Lummer und E. Pringsheim (2) berechnet.

Ich wende mich noch mit einigen kurzen Bemerkungen zu der Frage nach der Notwendigkeit der angegebenen Deduction. Dass das für eine Resonatorgattung angenommene Energieelement ϵ proportional sein muss der Schwingungszahl ν, lässt sich unmittelbar aus dem höchst wichtigen Wien'schen sogenannten Verschiebungsgesetz[42] folgern. Die Beziehung zwischen u und U ist eine der Grundgleichungen der elektromagnetischen Strahlungstheorie. Im übrigen basirt die ganze Deduction auf dem einen Satz, dass die Entropie eines Systems von Resonatoren mit gegebener Energie proportional ist dem Logarithmus der Gesamtzahl der bei dieser Energie möglichen Complexionen, und dieser Satz lässt sich seinerseits zerlegen in zwei andere: 1. dass die Entropie des Systems in einem bestimmten Zustand proportional ist dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, und 2. dass die Wahrscheinlichkeit eines jeden Zustandes proportional ist der Anzahl der ihm entsprechenden Complexionen, oder mit anderen Worten, dass irgend eine bestimmte Complexion ebenso wahrscheinlich ist als irgend eine andere bestimmte Complexion. Der 1. Satz kommt, auf Strahlungsvorgänge angewandt, wohl nur auf eine Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes hinaus, insofern man bei der Energiestrahlung von vornherein gar kein anderes Mittel besitzt, um die Wahrscheinlichkeit zu definiren, als eben die Bestimmung der Entropie. Hier liegt einer der Unterschiede[43]

(1) F. Kurlbaum, *Wied. Ann.* **65** [=**301**], p. 759, 1898 ($S_{100} - S_0 = 0{,}0731$ Watt : cm^2).

(2) O. Lummer u. E. Pringsheim, *Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch.* **2**, p. 176, 1900 ($\lambda_m \vartheta = 2940 \; \mu \times$ grad).

gegenüber den entsprechenden Verhältnissen in der kinetischen Gastheorie. Der 2. Satz bildet den Kernpunkt der ganzen vorliegenden Theorie; sein Beweis kann in letzter Linie nur durch die Erfahrung geliefert werden. Er lässt sich auch als eine nähere Präcisirung der von mir eingeführten Hypothese der natürlichen Strahlung auffassen, die ich bisher nur in der Form ausgesprochen habe, dass die Energie der Strahlung sich vollkommen „unregelmässig" auf die einzelnen in ihr enthaltenen Partialschwingungen verteilt (1). Ich beabsichtige die hier nur angedeuteten Ueberlegungen nächstens an anderer Stelle ausführlich mit allen Rechnungen mitzuteilen, zugleich mit einem Rückblick auf die bisherige Entwicklung der Theorie.

Zum Schluss möchte ich noch auf eine wichtige Consequenz der entwickelten Theorie hinweisen, die zugleich eine weitere Prüfung ihrer Zulässigkeit ermöglicht. Hr. Boltzmann (2) hat gezeigt, dass die Entropie eines im Gleichgewicht befindlichen einatomigen Gases gleich ist $\omega R \log \mathfrak{P}_0$, wobei $\mathfrak{P}_0$ die Anzahl der bei der wahrscheinlichsten Geschwindigkeitsverteilung möglichen Complexionen (die „Permutabilität"). R die bekannte Gasconstante ($8{,}31 \cdot 10^7$ für $O = 16$), ω das für alle Substanzen gleiche Verhältnis der Masse eines wirklichen Molecüles zur Masse eines g-Molecüles darstellt. Sind nun in dem Gase auch strahlende Resonatoren vorhanden, so ist nach der hier entwickelten Theorie die Entropie des ganzen Systems proportional dem Logarithmus der Zahl aller

(1) M. Planck, *Ann. d. Phys.* **1**, p. 73, 1900. Wenn Hr. W. Wien in seinem Pariser Rapport (II, p. 38, 1900) über die theoretischen Gesetze der Strahlung meine Theorie der irreversibeln Strahlungsvorgänge deshalb nicht befriedigend findet, weil sie nicht den Nachweis erbringe, dass die Hypothese der natürlichen Strahlung die einzige ist, welche zur Irreversibilität führt, so verlangt er nach meiner Meinung von dieser Hypothese doch wohl etwas zu viel. Denn wenn man die Hypothese beweisen könnte, so wäre es eben keine Hypothese mehr, und man brauchte eine solche überhaupt gar nicht erst aufzustellen. Dann würde man aber auch nichts wesentlich Neues aus ihr ableiten können. Von demselben Standpunkt aus müsste doch wohl auch die kinetische Gastheorie als unbefriedigend erklärt werden, weil der Nachweis noch nicht erbracht ist, dass die atomistische Hypothese die einzige ist. welche die Irreversibilität erklärt, und ein entsprechender Vorwurf dürfte mehr oder minder alle nur auf inductivem Wege gewonnenen Theorien treffen.

(2) L. Boltzmann, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II)* **76**, p. 428, 1877 [=1878].

möglicher Complexionen, Geschwindigkeiten und Strahlung zusammengenommen. Da aber nach der elektromagnetischen Theorie der Strahlung die Geschwindigkeiten der Atome vollkommen unabhängig sind von der Verteilung der strahlenden Energie, so ist die Gesamtzahl der Complexionen einfach gleich dem Producte der auf die Geschwindigkeiten und der auf die Strahlung bezüglichen Zahlen, mithin die Gesamtentropie, wenn f einen Proportionalitätsfactor bedeutet:

$$f \log (\mathfrak{P}_0 \mathfrak{R}_0) = f \log \mathfrak{P}_0 + f \log \mathfrak{R}_0.$$

Der erste Summand ist die kinetische, der zweite die Strahlungsentropie. Durch Vergleichung mit den vorigen Ausdrücken erhält man hieraus:

$$f = \omega R = k,$$

oder

$$\omega = \frac{k}{R} = 1{,}62 \,.\, 10^{-24},$$

d. h. ein wirkliches Molecül ist das $1{,}62 \,.\, 10^{-24}$ fache eines g-Molecüles, oder: ein Wasserstoffatom wiegt[44] $1{,}64 \,.\, 10^{-24}$ g, da $H = 1{,}01$, oder: auf ein g-Molecül eines jeden Stoffes gehen $1/\omega = 6{,}175 \,.\, 10^{23}$ wirkliche Molecüle.[45] Hr. O. E. Meyer (1) berechnet diese Zahl auf $640 \,.\, 10^{21}$, also nahe übereinstimmend.[45]

Die Loschmidt'sche Constante $\mathfrak{N}$, d. h. die Anzahl Gasmolecüle in 1 ccm bei 0 °C. und 1 Atm. Druck ist:[46]

$$\mathfrak{N} = \frac{1\,013\,200}{R \,.\, 273 \,.\, \omega} = 2{,}76 \,.\, 10^{19}.$$

Hr. Drude (2) findet $\mathfrak{N} = 2{,}1 \,.\, 10^{19}$.

Die Boltzmann–Drude'sche Constante α, d. h. die mittlere lebendige Kraft eines Atomes bei der absoluten Temperatur 1 ist:

$$\alpha = \tfrac{3}{2} \omega R = \tfrac{3}{2} k = 2{,}02 \,.\, 10^{-16}.$$

Hr. Drude (3) findet $\alpha = 2{,}65 \,.\, 10^{-16}$.

(1) O. E. Meyer, "Die kinetische Theorie der Gase", 2. Aufl., p. 337, 1899.

(2) P. Drude, *Ann. d. Phys.* **1** [=**306**], p. 578, 1900.

(3) l. c.

Das Elementarquantum der Elektricität e, d. h. die elektrische Ladung eines positiven einwertigen Ions oder Elektrons ist, wenn ϵ die bekannte Ladung eines einwertigen g-Ions[47] bedeutet:

$$e = \epsilon\omega = 4{,}69 \,.\, 10^{-10} \text{ elektrostatisch.}$$

Hr. F. Richarz (1) findet $1{,}29 \,.\, 10^{-10}$, Hr. J. J. Thomson (2) neuerdings $6{,}5 \,.\, 10^{-10}$.

Alle diese Beziehungen beanspruchen, wenn die Theorie überhaupt richtig ist, nicht annähernde, sondern absolute Gültigkeit.[48] Daher fällt die Genauigkeit der berechneten Zahlen wesentlich mit derjenigen der relativ unsichersten, der Strahlungsconstanten k, zusammen, und übertrifft somit bei weitem alle bisherigen Bestimmungen dieser Grössen. Ihre Prüfung durch directere Methoden wird eine ebenso wichtige wie notwendige Aufgabe der weiteren Forschung sein.

(1) F. Richarz, *Wied. Ann.* **52** [=**288**], p. 397, 1894.
(2) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* (5)**46**, p. 528, 1898.

4. Anmerkungen

1. Wilhelm Wien stellt im Juni 1896 für die Energieverteilungsfunktion die Gleichung

$$\varphi_\lambda = C\lambda^{-5} \exp\left(-\frac{c}{\lambda\vartheta}\right).$$

auf. Zur Herleitung benutzt er seine mit Hilfe des Dopplerschen Prinzips gewonnene Transformationsgleichung

$$\vartheta \,.\, \lambda = \vartheta_0 \,.\, \lambda_0 \qquad \begin{array}{l}\vartheta_1,\vartheta_0 \text{ Temperatur} \\ \lambda_1,\lambda_0 \text{ Wellenlänge}\end{array}$$

und das Stefan–Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung (Wien 1896). Planck gibt Wiens Energieverteilungsfunktion durch seine systematischen Betrachtungen (ab 1895) der Energie eines Hertzschen Resonators und der Energie und Entropie des Strahlungsfeldes im Jahre 1899 die andere Form (Planck 1899, 471)

$$u = \frac{8\pi b\nu^3}{c^3} \,.\, \exp\left(-\frac{a\nu}{\vartheta}\right). \qquad \begin{array}{l}u \text{ Energiedichte} \\ \nu \text{ Frequenz} \\ c \text{ Lichtgeschwindigkeit} \\ a, b \text{ Strahlungskonstanten}\end{array}$$

Allerdings gelangt unabhängig von W. Wien in jenem Juni 1896 Friedrich Paschen auf experimentellem Wege zu erstgenannter Gleichung:

$$\varphi_\lambda = c_1 \,.\, \lambda^{-\alpha} \,.\, \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right) \qquad \begin{array}{l}T \text{ Temperatur} \\ \alpha = 5{,}660\end{array}$$

Über diese und andere noch vor 1896 von W. A. Michelson (1887), H. F. Weber (1888) und R. von Kövesligethy (1890) aufgestellte Energieverteilungsfunktionen $F(\lambda,T)$ vgl. H. Kangro (1970).

1a. Verweis auf die erste Nachricht in dieser Zeitschrift über Plancks Rede am 19. Oktober 1900.

2. Ferdinand Kurlbaum legt die von ihm und Heinrich Rubens erzielten Ergebnisse von Messungen der Strahlungsenergie schwarzer Körper nach spektraler Zerlegung durch Reststrahlen des Flußspates ($\lambda = 24\,\mu$ u. $31{,}6\,\mu$) und des Steinsalzes ($\lambda = 51{,}2\,\mu$)

(wenig später auch des Quarzes, $\lambda = 8{,}5\ \mu$) vor. Solche Ergebnisse hatte Rubens schon am 7. Oktober 1900 Planck mündlich mitgeteilt. Noch am Abend desselben Tages findet Planck die neue. den Beginn der Quantenhypothese kennzeichnende Gleichung. 1–2 Tage später bestätigt hinwiederum Rubens ihre Übereinstimmung mit seinen Beobachtungsergebnissen. An jenem 7. Oktober sagt Rubens zu Planck, "daß bei seinen längsten Wellen das kürzlich von Lord Rayleigh aufgestellte Gesetz ... gelte" (G. Hettner 1922, 1036).

Später, nachdem W. Nernst und Th. Wulf 1919 die Gültigkeit des Planckschen Strahlungsgesetzes wieder angezweifelt hatten, gibt Rubens zu, man sei 1900 ganz zufrieden gewesen, daß die Prüfung auf einige Prozent genau herausgekommen war (Rubens u. Michel 1921, 577). Rubens mißt 1920 genauer. Es scheint das Zeichen geschichtlichen Verlaufes zu sein, daß Erkenntnisse schrittweise gewonnen werden, wollte man nicht in der Flut der neuen Erscheinungen ertrinken.

3. Lummer u. Pringsheim 1900 (*ca.* September), 163–180; beide sprechen von einer Ungültigkeit des Wienschen Gesetzes schlechthin, also nicht von einer Teilgültigkeit. Deshalb schlagen sie eine neue, offenbar auch von der Kenntnis der Rayleighschen Gleichung beeinflußte Form vor:

$$E = C \,.\, T \,.\, \lambda^{-4} \,.\, \exp\left(-\frac{c}{(\lambda T)^{\nu}}\right) \quad 1{,}2 \leqq \nu \leqq 1{,}3$$

Im vorangegangenen Jahre wagen sie trotz systematischer Abweichungen der gemessenen Werte c untereinander und vom theoretischen Wert diese Entscheidung noch nicht zu treffen (Lummer u. Pringsheim 1899 (Februar u. November)). Die Geschichte lehrt überhaupt das wichtige Prinzip, daß ein Problem darin besteht, zwischen Meßfehlern und wahrer Nichtübereinstimmung von Experimentalergebnissen mit der gültigen Theorie zu entscheiden.

4. Planck spricht an dieser Stelle davon, daß Wiens Gesetz "Grenzgesetz" sei. Lummer u. Pringsheim räumen allerdings kurz vorher ein, daß selbst für die von ihnen gemessene Energie langer Wellen ($12\ \mu \leqq \lambda \leqq 18\ \mu$) bei niederen Temperaturen die "Wien'sche Formel noch als Ausdruck unserer Beobachtungen gelten kann" (Lummer u. Pringsheim 1900, 179/180; vgl. 1899, 224).

5. Zeitpunkt unbekannt.

6. d.h. linearer Schwingung (Planck 1895, 290).

7. U ist genauer die Energie in der Resonatorumgebung bis zu Entfernungen, die als "unendlich" im Vergleich zur Größe des Resonators anzusehen sind (Planck 1896, 161).

8. Planck weiß 1899 und März 1900 sehr wohl, daß er nur die *negative* Aussage machen kann: er habe keine andere Funktion (als die Wiensche) gefunden, welche seiner Entropiegleichung genüge (Planck 1899, 476; 1900, 730).

9. $$n\,dU\,.\,n\Delta U\,.\,f(U_n)=n\,.\,dU\,\Delta U f(U)$$
$$(1)\qquad nf(nU)=f(U)$$

Diese Funktionalgleichung ergibt durch Differentiation nach n:

$$U\frac{df(nU)}{d(nU)}=-\frac{1}{n^2}f(U)$$

und nach Benutzung von (1):

$$\frac{f'(nU)}{f(nU)}=-\frac{1}{nU};$$

Durch Integration folgt:

$$f(nU)=\frac{\text{const}}{nU}$$

und mit (1):

$$f(U)=\frac{\text{const}}{U}\Rightarrow\frac{d^2S}{dU^2}=-\frac{\alpha}{U}$$

$$\frac{dS}{dU}=-\alpha\{\ln U+C\},\quad C=(\ln\beta+1)$$

$$\frac{1}{\vartheta}=-\alpha\{\ln(\beta eU)\};\quad \frac{1}{\vartheta}\rightleftharpoons\frac{dS}{dU}$$

da α, β Funktionen von λ sind und dieses selbst hinwiederum von der Geschwindigkeit in der Maxwellverteilung abhängt (Planck 1900, 732; W. Wien, *Ann. Phys.* 1896, **294**, 665), erhält Planck mit $\alpha=(a\nu)^{-1}$ und $\beta=(eb\nu)^{-1}$:

$$\frac{1}{\vartheta}=-\frac{1}{a\nu}\left\{\ln\frac{U}{b\nu}\right\}$$

$$\Rightarrow \qquad U = b\nu \,.\, \exp\left(-\frac{a\nu}{\vartheta}\right)$$

(Planck 1900, 732/3).

10. Diese feine Bemerkung bewahrheitet sich 1906 (Planck 1906, 218):

(S_t, Σ_t Totalentropie)

für *einen* Resonator:

$$dS_t = -\tfrac{3}{5}k\,\frac{dU\,.\,\Delta U}{U(U+h\,.\,\nu)}$$

für n Resonatoren:

$$d\Sigma_t = -\tfrac{3}{5}k\,\frac{dU_n\,.\,\Delta U_n}{U_n\left(\frac{U_n}{n}+h\,.\,\nu\right)}$$

und mit $\qquad d\Sigma_t = \tfrac{3}{5}\,dU_n\,.\,\Delta U_n\,.\,\dfrac{d^2S_n}{dU_n^2}$ (Planck 1906)

$$\Rightarrow \qquad \frac{d^2S_n}{dU_n^2} = -\frac{k}{U_n\left(\frac{U_n}{n}+h\,.\,\nu\right)}$$

$$n\,\frac{d^2S_n}{dU_n^2} = -\frac{n\,.\,k}{U_n(U+h\,.\,\nu)} = -\frac{k}{U(U+h\,.\,\nu)}$$

$\Rightarrow$ (vermutet Okt. 1900) $nf(U_n, U) = f(U)$
(1901, 555) $nf(U_n, n) = f(U)$

Planck bekennt 1901, daß er schon auf dem Physikerkongreß Anfang August 1900 in Paris auf das Problem aufmerksam geworden sei, da Otto Lummer und Wilhelm Wien seinen Schluß von einem einzigen Resonator auf n Resonatoren kritisierten (Planck 1901, 554/5; vgl. Kangro 1970, 220).

11. Das Prinzip der "Einfachheit" ist für Planck ein wichtiger Beweispunkt (vgl. seine Bemerkungen am Ende der ersten und am Anfang der zweiten Abhandlung).

12. Für kleine β strebt der Ausdruck ersichtlich gegen

$$\frac{d^2S}{dU^2} = +\frac{\alpha}{U^2}.$$

Das kommt dem Fall großer Werte $\lambda . T$ gleich:

$$\frac{dS}{dU} = -\frac{\alpha}{U} \quad (+\text{const.})$$

$$\rightleftharpoons \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \qquad U \sim T$$

Für große Werte $\beta \gg U$ gilt:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}$$

$$\approx \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{1}{U} :$$

Wiens Gesetz (siehe p. 203).

Infolge der Statistik im Dezember 1900 änderte Planck das Vorzeichen der Ausgangsgleichung:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U(\beta + U)} \quad \text{(vgl. Anm. 16 u. 41).}$$

13. $\frac{d^2S}{dU^2}$ ist die Änderung der Entropievermehrung. Letzterer allein schreibt Planck März 1900 eine physikalische Bedeutung zu: sie nämlich bilde "das numerische Maaß für die Irreversibilität des Processes oder für die incompensirte Verwandlung von Arbeit in Wärme" (Planck 1900, 731). Die Entropie selbst dagegen habe keine physikalische Bedeutung.

14. Bis zur Ausgabe dieses Heftes (wohl noch im Oktober 1900) stellt also Planck schon die Verbindung zum Wahrscheinlichkeitsbegriff her, wie er im Dezember bestätigt (2. Abschnitt der zweiten Abhandlung). Hatte er, der nachweislich all die Jahre, z.B. auf der Naturforschertagung in München, September 1899, in Verbindung mit Boltzmann geblieben war, diesen Begriff nicht aus den Augen verloren?

Schon 1898 gewinnt Planck für die Entropie eines mit der Frequenz ν_0 schwingenden Resonators die Gleichung

$$S = \ln U_0$$

(Planck 1898, 472). Doch taucht sie seitdem nicht wieder auf. Sie würde zum "Rayleighglied" geführt haben:

$$\frac{d^2S}{dU^2} \sim \frac{1}{{U_0}^2}.$$

Abgesehen davon sind in der Planck vertrauten Thermodynamik schon früher logarithmische Ausdrücke der Entropievariablen (T, V) gebräuchlich.

15. Die Zweizahl der Konstanten (entsprechend den zwei Variablen λ und T) betont Planck besonders im Dezember (p. 238), ja ebenso bereits 1898, wo er die Dämpfungskonstante σ und die Resonatoreigenfrequenz ν_0 als charakteristisch im Ausdruck für die Resonatorenergie ansieht (Planck 1898, 474).

16.
$$\frac{dS}{dU}=\frac{\alpha}{\beta}\{\ln U-\ln(\beta+U)\}$$

$$\rightleftharpoons\frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \qquad U=\beta\left\{\exp\left(-\frac{\beta}{\alpha T}\right)-1\right\}^{-1}$$

Seinen Ausführungen von 1899 kann Planck für die Energiestrahlung des Feldes in irgendeiner Richtung entnehmen:

$$K=2\int_0^\infty \bar{K}d\nu \quad \bar{K} \text{ Intensität der monochromatischen, polarisierten Strahlung einer Richtung als Funktion von } \nu$$

$$=\int_0^\infty E_\lambda\, d_\lambda \quad E_\lambda \text{ Intensität der monochromatischen polarisierten Strahlung einer Richtung als Funktion von } \lambda$$

$$\Rightarrow \qquad E_\lambda=\frac{2c}{\lambda^2}.\,\bar{K} \quad d\nu\sim\frac{c}{\lambda^2}\,d\lambda$$

Andrerseits ist $\bar{K}$ im stätionären Zustande mit der Energie U eines Resonators durch

$$\bar{K}=\frac{\nu^2}{c^2}U=\frac{U}{\lambda^2}$$

verknüpft. Da wegen $S=f\left(\frac{U}{\nu}\right)=\alpha f_1\left(\frac{U}{\beta}\right)$ gilt:

$$\beta\sim\nu=\frac{c}{\lambda},$$

so folgt:

$$E_\lambda \sim \frac{2c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{-\beta/\varkappa T} - 1} \quad c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$$

und in Analogie zur Theorie von 1899

$$\left(E_\lambda = \frac{2c^2 b}{\lambda^5} \cdot \exp\left(-\frac{ac}{\lambda T}\right)\right):$$

$$E_\lambda = \frac{2c^2 b}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{-bc/\varkappa T\lambda} - 1}$$

$$= C \cdot \lambda^{-5} \cdot \left\{\exp\left(\frac{\bar{c}}{\lambda T}\right) - 1\right\}^{-1}.$$

$\bar{c}$ = Strahlungskonstante

Die gesamte Energiedichte (alle Resonanzen zusammengenommen) würde sein (1899):

$$E = \frac{4\pi}{c} \cdot E_\lambda$$

c Lichtgeschwindigkeit

$$= \frac{8\pi cb}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{-bc/\varkappa T\lambda} - 1}$$

(Planck 1899, 458, 461, 475; vgl. 1901, 561).

17. Max Thiesen ändert erstmals Wiens Energieverteilungsgleichung auf Grund der Abweichungen, die die Meßwerte davor ergeben hatten, ab (Februar 1900):

$$E_1 = c_1' \cdot \sqrt{\lambda \cdot T} \cdot \lambda^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{c_2'}{\lambda T}\right).$$

Kombiniert man nachträglich die Wiensche Form (E_2) mit der erst im Juni 1900 von Lord Rayleigh vorgeschlagenen Form

$$[E_3] = \bar{c}_1 \cdot \lambda^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{\bar{c}_2}{\lambda T}\right)$$

durch Bildung des geometrischen Mittels, so ergibt sich einschließlich der durch das Stefan–Boltzmannsche Gesetz und das Verschiebungsgesetz festgelegten, verschiedenen Konstanten c_1, c_2, c_1', c_2', $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$, exakt:

$$E_1 = \sqrt{E_2 \cdot E_3}.$$

Deswegen heben Planck, Lummer u. Pringsheim sowie Rubens

mit Recht die relativ gute Übereinstimmung der Formel Thiesens mit den Beobachtungswerten im Mittelbereich hervor.

18. Nicht überliefert.

19. Mit Hilfe dieser Form (Herleitung: Planck 1901, 559–561) des sogenannten Verschiebungsgesetzes wird Planck der Vergleich $\beta \sim \nu$ möglich. Der Name "*Verschiebungsgesetz*" taucht zum ersten Male 1899 bei Lummer u. Pringsheim auf, das Gesetz selbst ist älter. 1887 versucht erstmals W. A. Michelson eine Darstellung $\lambda_m{}^2 \cdot \vartheta = \text{constans}$ (ϑ Temperatur), 1888 schreibt es H. F. Weber $\lambda_m = \frac{1}{b \cdot T}$ (b im allgemeinen stoffabhängig). Auf dieses Gesetz beruft sich W. Wien bei der Herleitung seiner Transformationsform (1893; 1894 ohne Voraussetzung der Gleichverteilung):

$$\vartheta \cdot \lambda = \vartheta_0 \cdot \lambda_0.$$

Vorher (1890) hat bereits R. v. Kövesligethy diese Form.

Plancks Ausgangsform

$$E\, d\lambda = T^5 \cdot \psi(\lambda \cdot T)\, d\lambda \quad \text{(Planck 1901, 559)}$$

findet sich zuerst bei Lord Rayleigh 1898, dann 1900 unabhängig bei Max Thiesen. Beide betonen, daß in ihr ψ nur von einer einzigen Variablen $\lambda \cdot T$ abhängt (Rayleigh 1898, 522). Die Form $I \cdot \lambda^5 = \varphi(\lambda \cdot T)$ erscheint erst Oktober 1900, und zwar bei Joseph Larmor (vgl. noch Kangro (1970), passim).

20. Unter einem "Normalspectrum" versteht Planck das Spektrum der Strahlung des schwarzen Körpers, im Unterschied zu dem damals auch gebräuchlichen terminus "normales Spectrum", welcher die graphische Darstellung der Energie des Spektrums als Funktion der Wellenlänge bedeutet.

20a. Hinweis auf die erste Nachricht in dieser Zeitschrift über die Rede Plancks am 14. Dezember 1900.

21. vgl. Anmerkung 11. Das Prinzip der Einfachheit zieht sich durch die ganze Geschichte der Physik. So gibt unter Berufung auf die Einfachheit z.B. Lord Rayleigh 1889 der Energieverteilungsfunktion von H. F. Weber vor anderen Strahlungsfunktionen den Vorzug (Rayleigh 1889, 460). Auch J. P.

Joule wendet 1848 dieses Prinzip für seine Hypothese der geradlinigen Atombewegung an, R. E. Clausius 1879 für die Einfluidumshypothese der Elektrizität.

22. Gemeint ist

$$S=\alpha \cdot f_1\left(\frac{U}{\beta}\right)$$
$$=\alpha\left\{\frac{U}{\beta}\ln\frac{U}{\beta}-\left(1+\frac{U}{\beta}\right)\ln\left(1+\frac{U}{\beta}\right)\right\}$$

im Oktober 1900 hergeleitet aus:

$$\frac{d^2S}{dU^2}=\frac{\alpha}{U(\beta+U)}.$$

23. Die ausführliche Mitteilung der Meßergebnisse für die Energien der Strahlung sehr langer Wellen enthält natürlich die von Rubens schon am 7. Oktober Planck mündlich mitgeteilten Werte (Anmerkung 2).

24. Mittelwerte führt Planck—in Anlehnung an W. Wien—in die Strahlungstheorie 1897 für die Strahlungsintensität im Medium ein und begründet, nur sie seien physikalischen Messungen zugänglich (Planck 1897, 1130). Schon 1898 mittelt er die Energie U in der Umgebung eines Resonators zeitlich (Planck 1898, 459). J. Königsberger versucht 1899, den Einwand gegen W. Wiens Statistik der Geschwindigkeiten vieler, zur Strahlungsanregung gelangender Moleküle zu retten, indem er diese analog durch den zeitlichen Mittelwert eines einzigen Moleküls ersetzt (Königsberger 1899, 249/250).

25. Mehrere (N) Resonatoren derselben Schwingungsfrequenz werden anschließend (s.u.) der Statistik unterworfen.

26. "natürlich" wird die Strahlung von Planck genannt, weil die Erscheinungen der Absorption und Emission von Wärmestrahlen dafür sprächen, daß die anregende Welle des Strahlungsfeldes in der *Natur* nicht ohne Zusammenhang mit der Energie U des Resonators sei. Mathematisch ist der Zusammenhang solange nicht gewährleistet, wie gewisse Koeffizienten der Partialschwingungen in der Fourierzerlegung der Resonatorenergie als Funktion der Feldintensität unbekannt bleiben. Also sollen sich die möglichst vielen Partialschwingungen (kleiner Amplitude) im Mittel herausheben.

Jene Feldstrahlung ist damit als "nicht auf den Resonator abgestimmt" zu betrachten, als ungeordnet (Planck 1898, 469; 1897, 1132/3). Die "Natur", ein Lieblingsbegriff Plancks, zeuge von der Existenz irreversibler Vorgänge. Die Natur entscheide, welcher Zusammenhang zwischen den Eigenschaften (Wellenlänge, Amplitude, Phase) der erregenden Welle und dem "secundären Leiter" (= Hertzscher Resonator) bestehe (Planck 1895, 295).

27. Wärmedurchlässig.

28. Planck verwendet—im Unterschied zu den Experimentatoren—wie frühere Theoretiker (z.B. E. Lommel, 1871) die Frequenz statt der Wellenlänge (vgl. auch J. Stoney 1871).

29. d.h., ohne die Energie der im "Medium fortschreitenden Strahlung" zu betrachten.

30. Plancks Rechnung: heute: $h = 6{,}626 \cdot 10^{-27}$ erg . s. Die Differenz zweier Meßwerte S_{t_1}, S_{t_2} der gesamten, von 1 cm³ eines schwarzen Körpers pro Sekunde in die Luft zwischen zwei Temperaturen, z.B. $t_2 = 100°$, $t_1 = 0°$, ausgestrahlten Energie wird mit der gesamten räumlichen Energiedichte

$$\int_0^\infty u_\nu \, d_\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

verglichen:

(1) $$\frac{4(S_{100} - S_0)}{c(T_2{}^4 - T_1{}^4)} = \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \cdot \sum_1^\infty \frac{1}{\nu^4}.$$

c Lichtgeschwindigkeit

Aus der durch Berechnung der Energie u an der Stelle des Maximum der Wellenlänge λ erhaltenen transzendenten Gleichung erhält Planck

(2) $$\lambda_m = \frac{ch}{Tk\beta} \quad \beta = 4{,}9651 \ldots$$

Aus (1) u. (2) sowie aus einem Meßwert für $\lambda \, . \, T$ folgen:

$h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg . s
$k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg . grad^{-1} (Planck 1901, 561–563)

(k heute: $1{,}3805 \cdot 10^{-16}$ erg . grad^{-1}).

Theoretisch muß—im Gegensatz zu der von Planck sein ganzes Leben lang (erstmals 1901, 822/3) vertretenen Ansicht—

$$h \neq b \quad \text{und} \quad k \neq \overset{b}{a}$$

gelten (vgl. Kangro 1970, 144–147; *b*, *a* siehe Anmerkung 1).

31. Wortgleichung "$\epsilon = h \,.\, \nu$". Den Ausdruck "Energiequantum" für ϵ prägt erst Einstein (1905). Planck spricht erstmals 1906 vom Wirkungsquantum h, jedoch ist von einer "Quantenhypothese", geschweige denn von einer "Quantentheorie", auch zu dieser Zeit noch nicht die Rede. In den folgenden Jahren betont Planck wegen der Zurückführung auf den Phasenraum des J. W. Gibbs die Wirkungsgröße vor Einstein, der geneigt ist, die Energie zu bevorzugen.

32. Nie kehrt dieser Satz wieder. L. Boltzmann hatte sich 1877 einer solchen Näherung bedient, um das Kontinuum durch die Statistik einer Menge diskreter Energiewerte anzunähern (L. Boltzmann 1878, 393/4).

Er bedient sich schon 1872 diskreter Energiewerte und weist dabei ausdrücklich darauf hin, daß das Mittel, durch diskrete Größen kontinuierlich variable Größen anzunähern, aus der Tradition stamme (Lagrange, Stefan, Riemann) (Boltzmann 1909, 1, 347). Es ist jedoch älter und man findet es z.B. schon bei der geometrischen Herleitung des Fallgesetzes durch Isaac Beeckman (1618).

33. Komplexion bei Boltzmann: Die Verteilungsweise der ganzen Vielfachen p der Energie ϵ, welche zu einer bestimmten Gesamtenergie $E = \lambda \,.\, \epsilon$ gehören, auf n Moleküle. Boltzmann betrachtet die Verteilung der Energieelemente ϵ, $2\epsilon \ \ldots \ p \,.\, \epsilon$ auf die diesen jeweils zukommende *Anzahl* w_p der Moleküle. Eine bestimmte Verteilung k wird permutiert:

$$P_k = \frac{n!}{(w_0)!(w_1)! \ldots}.$$

Für *diese* Zustandsverteilung wird die Wahrscheinlichkeit von Boltzmann als

$$\frac{P_k}{J}$$

definiert, wobei J die Summe $\sum_k P_k$ aller möglichen Zustandsverteilungen ist:

$$J = \binom{\lambda + n - 1}{\lambda}. \quad \text{(Boltzmann)}$$

Im Gegensatz zu Boltzmann läßt Planck den ersten Schritt weg und definiert sofort die Zahl der Komplexionen *aller* Zustandsverteilungen als "Anzahl aller möglichen Complexionen":

$$\binom{N+P-1}{P},$$ ein Ausdruck, der Boltzmanns J entspricht (vgl. Klein 1962, 473).

34. Planck verwendet Stirlings Form in erster Näherung. Würde man e^{-n} sowie $n^{1/2}$ noch berücksichtigen, dann träte unter der Voraussetzung $N \gg P$ keine Änderung an Plancks Näherung ein. $N > P$ ist für $\lambda T < 20\,760\,\mu$ Grad, also selbst noch für alle von Rubens und Kurlbaum gemessenen Energien der Quarzreststrahlen ($\lambda = 8{,}5\,\mu$, $T < 1800°\mathrm{K}$, erfüllt.—Boltzmann selbst vereinfacht übrigens sein J gerade unter der gegenteiligen Voraussetzung, nämlich $\lambda \gg n$ (Boltzmann 1878, 399).

35. Nach Verteilung *anderer* E_k auf die einzelnen Resonatorgruppen k der Frequenz ν_k wird "gemäß" Plancks Gedankengang für jede Resonatorgruppe einzeln die Statistik aufs neue vorgenommen.

36. Also wird nicht—wie später 1901—die gesamte Energie aller Resonatoren, sondern nur jeweils diejenige einer Resonatorgruppe gemittelt.

37. Siehe Anmerkung 16: setze entsprechend

$$u = \frac{4\pi K}{c}$$

$$= \int_0^\infty \bar{u}\, d\nu$$

38. Damit wird in die Energie U der Umgebung des Resonators die Energie des Strahlungsfeldes einbezogen: Dieses ist durch jenen "analysiert" (Planck 1898, 461).

38a. Zu Plancks Irrtum siehe die englische Übersetzung, 1899 (pp. 473/4) spricht Planck von der absoluten Temperatur.

39. Boltzmann schreibt die Entropie, welche er $\int \frac{dQ}{T}$ ("T mittlere lebendige Kraft eines Gasmoleküles") definiert,

$$\int \frac{dQ}{T} = \tfrac{2}{3}\Omega,$$

wobei Ω, das Permutabilitätsmaß, dem Logarithmus der Permutabilität P (im wesentlichen dem ihres Nenners), also $-\sum_{a,b,c\ldots} w_{abc\ldots} \cdot \ln w_{abc\ldots}$, proportional ist. Planck rechnet auf die von ihm definierte Entropie um:

$$\int \frac{dQ}{T} = \tfrac{2}{3} \ln P \qquad T = \tfrac{3}{2} R\vartheta\omega$$

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} = \tfrac{2}{3} \cdot \tfrac{3}{2} \cdot R\omega \ln P \qquad \vartheta = \text{Temperatur}$$

$$= k \ln P \qquad \omega = \frac{m_{\text{atom}}}{M_{\text{Grammatom}}}$$

(Planck 1901, 564/5).

40. Auf die Bildung des Maximum wird verzichtet.

41. Dieser Ausdruck für $u_\nu \, d_\nu$ wurde wahrscheinlich aus der zuvor statistisch errechneten Form für U erhalten (cf. 1901, 556–558):

Unter Benutzung von $R \approx \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}$ und $U_N = P\epsilon = NU$

folgt aus Gleichung $S_N = k \ln R$:

$$S_N = kN\left\{\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right)\ln\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right) - \frac{U}{\epsilon}\ln\frac{U}{\epsilon}\right\}$$

und somit: $S = \frac{S_N}{N} \qquad (\epsilon = h\nu)$

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{\vartheta}$$

$$U = h \cdot \nu \left\{\exp\left(\frac{h\nu}{k\vartheta}\right) - 1\right\}^{-1}$$

(Planck 1901, 561). U ist Planck also Dezember 1900 sicher und Oktober 1900 bis auf die Konstante k (und h) bekannt.

42. Also schon Oktober dem Gelehrten bekannt (siehe Anmerkung 19).

43. Erst 1913 greift Planck wieder auf Boltzmanns Logarithmus des Permutationsnenners zurück, d.h. auf die von Boltzmann im wesentlichen der Entropie gleichgesetzte Größe

$$\sum - w_n \ln w_n,$$

um aus ihr jetzt durch zwei *verschiedene* Nebenbedingungen einmal die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, zum anderen die Strahlungsenergieverteilungsfunktion zu berechnen:

Nebenbedingungen

1. Gas u. Strahlung: $\sum_1^\infty \delta w_n = 0$

2. ideales Gas: $\sum_1^\infty E_{kin}^{(n)} \delta w_n = 0$

Strahlung: $\sum_1^\infty (n - \frac{1}{2}) \delta w_n = 0$

(Boltzmann 1878, 402, 427/8; Planck 1919, 122/3; 127, 139).

44. Heute (1971): $m_{H^+} = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g

45. Heute (1971): $6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}. Planck deutet Meyers Ausführungen irrtümlich. Denn Meyer spricht von "640 Trillionen Molekülen pro 1 mg" Wasserstoff. Diese Zahl entspricht jedoch

$$N = 640 \cdot 10^{18} \cdot 10^3 \cdot 2{,}016$$
$$= 1{,}29 \cdot 10^{24} \text{ Molekülen mol}^{-1}.$$

Um Meyers Zeit wird noch von anderen mit einer solchen nahezu doppelten Molekülzahl gerechnet.

46.

$$N = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1}{\omega} \qquad \omega = \frac{m}{M} \text{ (s.o.)}$$

$$= \frac{p}{RT} \cdot \frac{M}{m} \qquad p \cdot V = R \cdot T$$

$$= \frac{n}{V} \qquad V = \text{Molvolumen}$$

n = Zahl der Moleküle pro Mol

$$p = l_{Hg} \cdot \rho_{Hg}$$
$$= 76 \cdot 13{,}595 \cdot 981 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$
$$= 1\,013\,500 \text{ gcm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

wobei p der Druck von 1 at bei 0° C, l_{Hg} die Länge der entsprechenden Quecksilbersäule, $\rho_{Hg} = d_{Hg} \cdot g$ das spezifische Gewicht, d_{Hg} die Dichte des Quecksilbers bei 0° C und g die Erdbeschleunigung bedeuten.

47. ϵ Faradays Konstante:

$= 1{,}29 \cdot 10^{10}$ c.g.s. (Richarz u. Thomson)
$[= 96\,100\ \mathrm{C\ mol^{-1}}]$
(heute (1971): 96 487 $\mathrm{C\ mol^{-1}}$)

heute (1971) $e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ c.g.s.
Damit findet Planck den bei weitem genauesten Wert bis 1900.

48. Planck nennt die Masse m eines Wasserstoffatoms und das Elementarquantum e der Elektrizität 1901 mit dem gemeinsamen Namen "Elementarquanta der Materie und der Elektricität".

Quellen

Boltzmann, L., Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht, *Sitzungsberichte (Wien)* 1878, **76**, 2. Abtheil., Jg. 1877, 373–435.

——, "Wissenschaftliche Abhandlungen", 1.–3. Bd., Leipzig 1909. Wiederabdruck: New York: Chelsea Pub. Co., 1968. Teilweise ins Englische übersetzt von S. G. Brush, "Kinetic Theory", Oxford 1966, vol. 2; deutsch als Wissenschaftliche Taschenbücher Bd. 67, Oxford–Braunschweig–Berlin 1970.

Haar, D. ter, "The Old Quantum Theory", Oxford: Pergamon Press, 1967; deutsch als Wissenschaftliche Taschenbücher Bd. 56, Oxford–Braunschweig–Berlin 1969.

Hettner, G., Die Bedeutung von Rubens' Arbeiten für die Plancksche Strahlungsformel, *Die Naturw.* 1922, **10**, 1033–38.

Kangro, H., "Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes. Messungen und Theorien der spektralen Engerieverteilung bis zur Begründung der Quantenhypothese", Wiesbaden: F. Steiner, 1970. Englische Übersetzung bei Taylor & Francis, London, in Vorbereitung.

Klein, M. J., Max Planck and the Beginnings of the Quantum Theory, *Arch. Hist. Exact Sciences* 1962, **1**, 459–479.

Königsberger, J., Über die Abhängigkeit der optischen Constanten der Metalle von der Temperatur, *Vh. DPG* 1899, **1**, 247–252.

Lummer, O., u. Pringsheim, E., Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers, *Vh. DPG* 1899 (Februar), **1**, 23–41.

——, und ——, 1. Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. 2. Temperaturbestimmung fester glühender Körper, *Vh. DPG* 1899 (November), **1**, 215–235.

——, und ——, Über die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen, *Vh. DPG* 1900, **2**, 163–180.

Planck, M., Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz, *Sitzungsber. (Berlin)* 1895, 289–301.

——, Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden, *Sitzungsber. (Berlin)* 1896, 151–170.

——, Über irreversible Strahlungsvorgänge, dritte Mittheilung, *Sitzungsber. (Berlin)* 1897, 1122–1145.

——, Über irreversible Strahlungsvorgänge, vierte Mittheilung, *Sitzungsber. (Berlin)* 1898, 449–476.

——, Über irreversible Strahlungsvorgänge, fünfte Mittheilung, *Sitzungsber. (Berlin)* 1899 (Mai), 440–480.

——, Entropie und Temperatur strahlender Wärme, *Ann. Phys.* 1900 (März), **306**, 719–737.

——, Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung, *Vh. DPG* 1900 (Oktober), **2**, 202–204.

Planck, Zur Theorie des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspectrum, *Vh. DPG* 1900 (Dezember), **2**, 237–245.

——, Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum, *Ann. Phys.* 1901 (Januar), **309**, 553–563.

——, Über die Elementarquanta der Materie und der Elektricität, *Ann. Phys.* 1901 (Januar), **309**, 564–566.

——, Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag), *Ann. Phys.* 1901 (Oktober), **311**, 818–831.

——, "Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung", Leipzig: A. Barth, 1906.

——, "Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung", dritte mit der zweiten gleichlautende Auflage, Leipzig: A. Barth, 1919. Englische Übersetzung: "The Theory of Heat Radiation", New York: Dover Pub., Inc., 1959.

Lord Rayleigh, On the Character of the Complete Radiation at a given Temperature, *Phil. Mag.* 1889, (5)**27**, 460–469. Repr. in: "Scientific Papers", New York: Dover Pub, Inc., 1964, vol. 3, 268–276.

Rubens, H., u. Michel, G., Prüfung der Planckschen Strahlungsformel, *Phys. Z.* 1921, **22**, 569–577.

The following two papers of Planck represent only a very small part of the historical development of our knowledge about the spectral energy distribution of electromagnetic radiation. They are the result of a long series of investigations undertaken not only by Planck (in his work on irreversible processes since 1878, and—stimulated by Maxwell's theory as developed especially by H. Hertz—on the application of thermodynamics to electromagnetic processes, from about 1891) but also by many other scientists who contributed to these experimentally and theoretically in the 19th century or earlier. Planck did not work in a vacuum. On the theoretical side, his formulations were most directly preceded by the theoretical research of Wilhelm Wien, who not only introduced the entropy of (resonator-free) radiation in 1894, but also in 1893 and 1894 discovered several regularities governing the form of the black-body radiation function introduced in 1860 by Gustav Robert Kirchhoff; in 1896 Wien found, simultaneously and independently with Friedrich Paschen, what is now called Wien's distribution law. But Planck also drew on J. H. Poynting's theorem on energy flux, as well as on the law for total radiation obtained by Josef Stefan in 1879 from measurements of earlier authors and derived theoretically in 1884 by L. Boltzmann. Indeed, Planck may have retained as "youthful memories" his intense preoccupation, in his 19th year, with John Tyndall's works on heat radiation.

On the other hand the results, as they become evident in these two papers, are only the initial steps in the direction of the quantum theory to be developed later. In the years 1900 and 1901 Planck still had no conception of an essentially new hypothesis, later known as the quantum hypothesis. In 1900 in more than one regard he still relied strictly on Boltzmann's statistics of discrete kinetic energies and had no inkling, for example, of a "Bose statistics". He saw his radiation function—known to contemporaries as the "Wien–Planck" equation—as only a suggestion, which needed to be experimentally tested. This testing, undertaken in the long-wave region especially by Heinrich Rubens, would take two more decades. Such signs of incompleteness of the theory itself and of its relation to experiment affect in general, by the way, every physical problem.

In the history of physics these two papers are considered "milestones", since in the 20th century it has turned out that

they opened up a new field of physics—one field among others that were becoming important around this time (e.g. the nature of the electron, X-rays, relativity theory and nuclear radiation).

Sources of information in which the individual thought-steps of Planck toward the radiation equation and its statistical foundation can be found are almost non-existent. The collection of Planck's manuscripts in Berlin was almost completely burned in the second World War. Thus one is limited essentially to a careful study of the publications of Planck and his contemporaries and predecessors as well as of reports of meetings. If one takes proper account also of the writings of the experimenters and does not neglect to check numerical values, one can construct at least a rough picture of the possibilities, up to and around 1900, which physicists had for obtaining knowledge and confirming it. This picture comes close to the actual events. Later retrospective accounts of Planck and other authors do not—it is demonstrable—in general possess this validity.

6. On an improvement of Wien's equation for the spectrum[1]

by M. Planck

(read at the meeting of 19 October 1900)
(cf. above p. 181)[1a]

The interesting results of long wave length spectral energy measurements which were communicated by Mr. Kurlbaum at today's meeting,[2] and which were obtained by him and Mr. Rubens, confirm the statement by Mr. Lummer and Mr. Pringsheim, which was based on their observations that Wien's energy distribution law is not as generally valid as many have supposed up to now,[3] but that this law at most has the character of a limiting case,[4] the exceedingly simple form of which was due only to a restriction to short wave lengths and low temperatures.* Since I myself even in this Society have expressed the opinion that Wien's law must be necessarily true,[5] I may perhaps be permitted to explain briefly the relationship between the electromagnetic radiation theory developed by me and the experimental data.

The energy distribution law is according to this theory determined as soon as the entropy S of a linear[6] resonator which interacts with the radiation is known as a function of its vibrational energy[7] U. I have, however, already in my last paper on this subject† stated that the law of increase of entropy is by itself not yet sufficient to determine this function completely;[8] my view that Wien's law would be of general validity, was brought about rather by special considerations, namely by the evaluation of an infinitesimal increase of the entropy of a system of n identical resonators in a stationary radiation field by two different methods which led to the equation‡

$$dU_n \,.\, \Delta U_n \,.\, f(U_n) = n\, dU \,.\, \Delta U \,.\, f(U),$$

where $$U_n = nU \quad \text{and} \quad f(U) = -\frac{3}{5}\frac{d^2S}{dU^2}.$$

* Mr. Paschen has written to me that he also has recently found appreciable deviations from Wien's law.

† M. Planck, *Ann. Phys.* **1** [=**306**], 730 (1900).

‡ l.c.p. 732.

From this equation Wien's law follows in the form[9]

$$\frac{d^2S}{dU^2}=\frac{\text{const}}{U}.$$

The expression on the right-hand side of this functional equation is certainly the above-mentioned change in entropy since n identical processes occur independently, the entropy changes of which must simply add up. However, I could consider the possibility, even if it would not be easily understandable and in any case would still be difficult to prove, that the expression on the left-hand side would not have the general meaning which I attributed to it earlier, in other words: that the values of U_n, dU_n and ΔU_n are not by themselves sufficient to determine the change of entropy under consideration, but that U itself must also be known for this.[10] Following this suggestion I have finally started to construct completely arbitrary expressions for the entropy which although they are more complicated than Wien's expression still seem to satisfy just as completely all requirements of the thermodynamic and electromagnetic theory.

I was especially attracted by one of the expressions thus constructed which is nearly as simple as Wien's expression[11] and which would deserve to be investigated since Wien's expression is not sufficient to cover all observations. We get this expression by putting*

$$\frac{d^2S}{dU^2}=\frac{\alpha}{U(\beta+U)}.$$ [12]

It is by far the simplest of all expressions which lead to S as a logarithmic function of U—which is suggested from probability considerations[14]—and which moreover for small values of U reduces to Wien's expression mentioned above. Using the relation

$$\frac{dS}{dU}=\frac{1}{T}$$

and Wien's "displacement" law† one gets a radiation formula with two constants:[15, 16]

* I use the second derivative of S with respect to U since this quantity has a simple physical meaning[13] (l.c.p. 731).

† The expression of Wien's displacement law is simply[19] $S=f(U/\nu)$, where ν is the frequency of the resonator, as I shall show elsewhere.

$$E = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{c/\lambda T} - 1},$$

which, as far as I can see at the moment, fits the observational data, published up to now, as satisfactorily as the best equations put forward for the spectrum, namely those of Thiesen,*[17] Lummer–Jahnke,† and Lummer–Pringsheim.‡ (This was demonstrated by some numerical examples.[18]) I should therefore be permitted to draw your attention to this new formula which I consider to be the simplest possible, apart from Wien's expression, from the point of view of the electromagnetic theory of radiation.

* M. Thiesen, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 67 (1900).

One can see there that Mr. Thiesen had put forward his formula before Mr. Lummer and Mr. Pringsheim had extended their measurements to longer wave lengths. I emphasise this point as I have made a somewhat different statement before this paper was published. (M. Planck, *Ann. Phys.* **1** [=**306**], 719 (1900).)

† O. Lummer and E. Jahnke, *Ann. Phys.* **3** [=**308**], 288 (1900).

‡ O. Lummer and E. Pringsheim, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 174 (1900).

7. On the theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum[20]

by M. Planck

(read at the meeting of 14 December 1900)
(cf. above p. 235)[20a]

Gentlemen: when some weeks ago I had the honour to draw your attention to a new formula which seemed to me to be suited to express the law of the distribution of radiation energy over the whole range of the normal spectrum,* I mentioned already then that in my opinion the usefulness of this equation was not based only on the apparently close agreement of the few numbers, which I could then communicate to you, with the available experimental data,† but mainly on the simple[21] structure of the formula and especially on the fact that it gave a very simple logarithmic expression[22] for the dependence of the entropy of an irradiated monochromatic vibrating resonator on its vibrational energy. This formula seemed to promise in any case the possibility of a general interpretation much better than other equations which have been proposed, apart from Wien's formula which, however, was not confirmed by experiment.

Entropy means disorder, and I thought that one should find this disorder in the irregularity with which even in a completely stationary radiation field the vibrations of the resonator change their amplitude and phase, as long as one considers time intervals long compared to the period of one vibration, but short compared to the duration of a measurement. The constant energy of the stationary vibrating resonator can thus only be considered to be a time average,[24] or, put differently, to be an instantaneous average of the energies of a large number of identical resonators which are in the same stationary radiation field, but far enough from one another not to influence each other directly. Since the entropy of a resonator is thus determined by the way in which the energy is distributed at one time over many resonators, I suspected that one should evaluate

* M. Planck, *Verh. D. Phys. Ges.* **2**, 202 (1900).

† In the meantime Mr. H. Rubens and Mr. F. Kurlbaum have given a direct confirmation for very long wave lengths. (*S.B. Königl. Preuss. Akad. Wiss.* of 25 October, p. 929 (1900).)[23]

this quantity by introducing probability considerations into the electromagnetic theory[25] of radiation, the importance of which for the second law of thermodynamics was originally discovered by Mr. L. Boltzmann.* This suspicion has been confirmed; I have been able to derive deductively an expression for the entropy of a monochromatically vibrating resonator and thus for the energy distribution in a stationary radiation state, that is, in the normal spectrum. To do this it was only necessary to extend somewhat the interpretation of the hypothesis of "natural[26] radiation" which has been introduced by me into electromagnetic theory. Apart from this I have obtained other relations which seem to me to be of considerable importance for other branches of physics and also of chemistry.

I do not wish to give today this deduction—which is based on the laws of electromagnetic radiation, thermodynamics and probability calculus—systematically in all details, but rather to explain to you as clearly as possible the real core of the theory. This can probably be done most easily by describing to you a new, completely elementary treatment through which one can evaluate—without knowing anything about a spectral formula or about any theory—the distribution of a given amount of energy over the different colours of the normal spectrum using one constant of nature only and after that also the value of the temperature of this energy radiation using a second constant of nature. You will find many points in the treatment to be presented arbitrary and complicated, but as I said a moment ago I do not want to pay attention to a proof of the necessity and the possibility to perform it easily and practically, but to the clarity and uniqueness of the given prescriptions for the solution of the problem.

Let us consider a large number of linear, monochromatically vibrating resonators—N of frequency ν (per second),[28] N' of frequency ν', N'' of frequency ν'', ..., with all N large numbers—which are properly separated and are enclosed in a diathermic[27] medium with light velocity c and bounded by reflecting walls. Let the system contain a certain amount of energy, the total energy E_r(erg) which is present partly in the medium as travelling radiation and partly in the resonators as vibrational

* L. Boltzmann, especially *S.B. Kais. Ak. Wiss. Wien II*, **76**, p. 373 (1877 [=1878]).

energy. The question is how in a stationary state this energy is distributed over the vibrations of the resonators and over the various colours of the radiation present in the medium, and what will be the temperature of the total system.

To answer this question we first of all consider the vibrations of the resonators[29] and try to assign to them certain arbitrary energies, for instance, an energy E to the N resonators ν, E' to the N' resonators ν', ... The sum

$$E+E'+E''+\ldots=E_0$$

must, of course, be less than E_t. The remainder E_t-E_0 pertains then to the radiation present in the medium. We must now give the distribution of the energy over the separate resonators of each group, first of all the distribution of the energy E over the N resonators of frequency ν. If E is considered to be a continuously divisible quantity, this distribution is possible in infinitely many ways. We consider, however—this is the most essential point of the whole calculation—E to be composed of a well-defined number of equal parts and use thereto the constant of nature $h=6{\cdot}55\times10^{-27}$ erg sec.[30] This constant multiplied by the common frequency ν of the resonators gives us the energy element[31] ϵ in erg, and dividing E by ϵ we get the number P of energy elements which must be divided over the N resonators. If the ratio thus calculated is not an integer, we take for P an integer in the neighbourhood.[32]

It is clear that the distribution of P energy elements over N resonators can only take place in a finite, well-defined number of ways. Each of these ways of distribution we call a "complexion",[33] using an expression introduced by Mr. Boltzmann for a similar concept. If we denote the resonators by the numbers 1, 2, 3, ..., N, and write these in a row, and if we under each resonator put the number of its energy elements, we get for each complexion a symbol of the following form

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

We have taken here $N=10$, $P=100$. The number of all possible complexions is clearly equal to the number of all possible sets of numbers which one can obtain in this way for the lower sequence for given N and P. To exclude all misunderstandings, we remark that two complexions must be considered to be

different if the corresponding sequences contain the same numbers, but in different order. From the theory of permutations we get for the number of all possible complexions

$$\frac{N(N+1)\,.\,(N+2)\,\ldots\,(N+P-1)}{1\,.\,2\,.\,3\,\ldots\,P}=\frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}$$

or to a sufficient approximation,[34]

$$=\frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}.$$

We perform the same calculation for the resonators of the other groups, by determining for each group of resonators the number of possible complexions for the energy given to the group. The multiplication of all numbers obtained in this way gives us then the total number R of all possible complexions for the arbitrarily assigned energy distribution over all resonators.

In the same way any other arbitrarily chosen energy distribution[35] $E, E', E'', \ldots$ will correspond to the number R of all possible complexions which must be evaluated in the above manner. Among all energy distributions which are possible for a constant $E_0=E+E'+E''+\ldots$ there is one well-defined one for which the number of possible complexions R_0 is larger than for any other distribution. We then look for this energy distribution, if necessary by trial, since this will just be the distribution taken up by the resonators in the stationary radiation field, if they together possess the energy E_0. The quantities $E, E', E'', \ldots$ can then be expressed in terms of one single quantity E_0. Dividing E by N, E' by N', ... we obtain the stationary value of the energy U_ν, U_ν', $U_{\nu''}$, ... of a single resonator[36] of each group, and thus also the spatial density of the corresponding radiation energy in a diathermic medium in the spectral range ν to $\nu+d\nu$,[37]

$$u_\nu\,d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,.\,U_\nu\,d\nu,$$

so that the energy of the medium is also determined.

Of all quantities which occur only E_0 seems now still to be arbitrary. One sees easily, however, how one can finally evaluate E_0 from the given total energy E_t, since if the chosen value of E_0 leads, for instance, to too large a value of E_t, we must decrease it appropriately, and the other way round.[38]

After the stationary energy distribution is thus determined using a constant h, we can find the corresponding temperature ϑ in degrees absolute* using a second constant of nature $k = 1{\cdot}346 \times 10^{-16}$ erg degree^{-1} through the equation

$$\frac{1}{\vartheta} = k \frac{d \ln R_0}{dE_0}.$$

The product $k \ln R_0$ is the entropy[39] of the system of resonators; it is the sum of the entropy of all separate resonators.

It would, to be sure, be very complicated to perform explicitly the above-mentioned calculations, although it would not be without some interest to test the truth of the attainable degree of approximation in a simple case. A more general calculation which is performed very simply, using exactly the above prescriptions shows much more directly[40] that the normal energy distribution determined in this way for a medium containing radiation is given by the expression[41]

$$u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/k\vartheta} - 1},$$

which corresponds exactly to the spectral formula which I gave earlier

$$E_\lambda \, d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda\vartheta} - 1} d\lambda.$$

The formal differences are due to the differences in the definitions of u_ν and E_λ. The first formula is somewhat more general inasfar as it is valid for an entirely arbitrary diathermic medium with light velocity c. I calculated the numerical values of h and k which I mentioned from that formula using the measurements by F. Kurlbaum and by O. Lummer and E. Pringsheim.†

I shall now make a few short remarks about the question of the necessity of the above given deduction. The fact that the chosen energy element ϵ for a given group of resonators must be proportional to the frequency ν follows immediately from

* The original states "degrees centigrade" which is clearly a slip [D. t. H.].

† F. Kurlbaum (*Ann. Phys.* **65** [=**301**], 759 (1898)) gives $S_{100} - S_0 = 0{\cdot}0731$ Watt cm^{-2}, while O. Lummer and E. Pringsheim (*Verh. Deutsch. Physik Ges.* **2**, 176 (1900)) give $\lambda_m \vartheta = 2940\ \mu$ degree.

the extremely important so called Wien displacement law.[42] The relation between u and U is one of the basic equations of the electromagnetic theory of radiation. Apart from that, the whole deduction is based upon the single theorem that the entropy of a system of resonators with given energy is proportional to the logarithm of the total number of possible complexions for the given energy. This theorem can be split into two other theorems: (1) The entropy of the system in a given state is proportional to the logarithm of the probability of that state, and (2) The probability of any state is proportional to the number of corresponding complexions, or, in other words, any given complexion is equally probable as any other given complexion. The first theorem is, as far as radiative phenomena are concerned, just a definition of the probability of the state, insofar as we have for energy radiation no other *a priori* way to define the probability than the determination of its entropy. We have here one of the distinctions[43] from the corresponding situation in the kinetic theory of gases. The second theorem is the core of the whole of the theory presented here: in the last resort its proof can only be given empirically. It can also be understood as a more detailed definition of the hypothesis of natural radiation which I have introduced. This hypothesis I have expressed before only in the form that the energy of the radiation is completely "randomly" distributed over the various partial vibrations present in the radiation.* I plan to communicate elsewhere in detail the considerations, which have only been sketched here, with all calculations and with a survey of the development of the theory up to the present.

* M. Planck, *Ann. Phys.* **1** [=306], 73 (1900). When Mr. W. Wien in his Paris report (Rapports II, p. 38, 1900) about the theoretical radiation laws did not find my theory on the irreversible radiation phenomena satisfactory since it did not give the proof that the hypothesis of natural radiation is the only one which leads to irreversibility, he surely demanded, in my opinion, too much of this hypothesis. If one could prove the hypothesis, it would no longer be a hypothesis, and one did not have to formulate it at all. However, one could then not derive anything essentially new from it. From the same point of view one should also declare the kinetic theory of gases to be unsatisfactory since nobody has yet proved that the atomistic hypothesis is the only one which explains irreversibility. A similar objection could with more or less justice be raised against all inductively obtained theories.

To conclude I may point to an important consequence of this theory which at the same time makes possible a further test of its admissibility. Mr. Boltzmann* has shown that the entropy of a monatomic gas in equilibrium is equal to $\omega R \ln P_0$, where P_0 is the number of possible complexions (the "permutability") corresponding to the most probable velocity distribution, R being the well known gas constant ($8{\cdot}31 \times 10^7$ for O = 16), ω the ratio of the mass of a real molecule to the mass of a mole, which is the same for all substances. If there are any radiating resonators present in the gas, the entropy of the total system must according to the theory developed here be proportional to the logarithm of the number of all possible complexions, including both velocities and radiation. Since, however, according to the electromagnetic theory of radiation the velocities of the atoms are completely independent of the distribution of the radiation energy, the total numbers of complexions is simply equal to the product of the numbers relating to the velocities and the number relating to the radiation. For the total entropy we have thus

$$f \ln (P_0 R_0) = f \ln P_0 + f \ln R_0,$$

where f is a factor of proportionality. The first part of the sum is the kinetic, the second part the radiation entropy. Comparing this with the earlier expressions we find

$$f = \omega R = k,$$

or

$$\omega = \frac{k}{R} = 1{\cdot}62 \times 10^{-24},$$

that is, a real molecule is $1{\cdot}62 \times 10^{-24}$ of a mole, or, a hydrogen atom weighs[44] $1{\cdot}64 \times 10^{-24}$ g, since H = 1·01, or, in a mole of any substance there are $1/\omega = 6{\cdot}175 \times 10^{23}$ real molecules.[45] Mr. O. E. Meyer† gives for this number 640×10^{21} which agrees closely.[45]

Loschmidt's number L, that is, the number of gas molecules in 1 cm³ at 0°C and 1 atm is[46]

$$L = \frac{1\,013\,200}{R \,.\, 273 \,.\, \omega} = 2{\cdot}76 \times 10^{19}.$$

Mr. Drude‡ finds $L = 2{\cdot}1 \times 10^{19}$.

* L. Boltzmann, *S.B. Kais. Akad. Wiss. Wien II*, **76**, 428 (1877 [=1878]).
† O. E. Meyer, "Die kinetische Theorie der Gase" 2nd ed., p. 337 (1899).
‡ P. Drude, *Ann. Phys.* **1** [=**306**], 578 (1900).

The Boltzmann–Drude constant α, that is, the average kinetic energy of an atom at the absolute temperature 1 is

$$\alpha = \tfrac{3}{2}\omega R = \tfrac{3}{2}k = 2{\cdot}02 \times 10^{-16}.$$

Mr. Drude* finds $\alpha = 2{\cdot}65 \times 10^{-16}$.

The elementary quantum of electricity e, that is, the electrical charge of a positive monovalent ion or of an electron is, if ϵ is the known charge of a monovalent mole,[47]

$$e = \epsilon\omega = 4{\cdot}69 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$$

Mr. F. Richarz† finds $1{\cdot}29 \times 10^{-10}$ and Mr. J. J. Thomson‡ recently $6{\cdot}5 \times 10^{-10}$.

If the theory is at all correct, all these relations should be not approximately, but absolutely, valid.[48] The accuracy of the calculated numbers is thus essentially the same as that of the relatively worst known, the radiation constant k, and is thus much better than all determinations of those quantities up to now. To test it by more direct methods should be both an important and a necessary task for further research.

* loc. cit.

† F. Richarz, *Ann. Phys.* **52** [=**288**], 397 (1894).

‡ J. J. Thomson, *Phil. Mag.* (5)**46**, 528 (1898).

8. Notes

1. In June 1896, Wilhelm Wien proposed for the energy-distribution function the equation

$$\varphi_\lambda = C\lambda^{-5} \exp\left(-\frac{c}{\lambda\vartheta}\right).$$

In deriving this equation he used the transformation equation obtained from the Doppler principle,

$$\vartheta\lambda = \vartheta_0\lambda_0$$

(where ϑ, ϑ_0 are temperatures and λ, λ_0 are wavelengths) and the Stefan–Boltzmann law for the total radiation (Wien 1896). Planck, by systematic consideration of the energy of a Hertzian resonator and of the energy and entropy of the radiation field, gave Wien's function the alternative form

$$u = \frac{8\pi b\nu^3}{c^3} \exp\left(-\frac{a\nu}{\vartheta}\right)$$

(u = energy density, ν = frequency, c = speed of light, a, b = radiation constants) (Planck 1899, p. 471).

Independently of Wien, Friedrich Paschen in June 1896 obtained from experimental data an equation similar to the first one mentioned above,

$$\varphi_\lambda = c_1\lambda^{-\alpha} \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right)$$

(T = temperature, $\alpha = 5{\cdot}660$). These and other energy distribution functions obtained before 1896 by W. A Michelson (1887), H. F. Weber (1888), and R. von Kövesligethy (1890) have been discussed by H. Kangro (1970).

1a. Reference to the first notice in this Journal on Planck's speech of 19 October 1900.

2. Ferdinand Kurlbaum presented the results of measurements by himself and Heinrich Rubens of the radiation energy of a black body by spectral decomposition through "Reststrahlen" (residual rays) of fluorspar ($\lambda = 24\,\mu$ and $31{\cdot}6\,\mu$) and of rock salt ($\lambda = 51{\cdot}2\,\mu$) (soon afterwards also of quartz, $\lambda = 8{\cdot}5\,\mu$). Rubens had already communicated these results verbally to Planck on 7 October 1900. By the evening of the

very same day Planck found the new equation characteristic of the beginning of the quantum hypothesis. One or two days later Rubens reconfirmed its agreement with the results of his observations. On that 7 October, Rubens told Planck, "that for the longest waves measured by him the law recently proposed by Lord Rayleigh ... is valid" (G. Hettner 1922, p. 1036).

Later, after W. Nernst and Th. Wulf (1919) doubted the validity of the Planck radiation law, Rubens acknowledged that in 1900 he was pretty satisfied that the test was successful to within a few percent. (Rubens and Michel 1921, p. 577) Rubens made more exact measurements in 1920. It seems to be the sign of an historical process that knowledge must be gained in steps, if one does not wish to be drowned in the flood of new phenomena.

3. Lummer and Pringsheim 1900 (*circa* September), 163–180; both speak simply of an invalidity of the Wien law, not of a partial validity. Therefore they suggest a new form, most probably influenced by knowledge of the Rayleigh equation:

$$E = CT\lambda^{-4} \exp\left(-\frac{c}{(\lambda T)^{\nu}}\right), \quad 1{\cdot}2 \leqq \nu \leqq 1{\cdot}3$$

In the preceding year, despite systematic deviations of the measured values of c from each other and from the theoretical value, they still did not dare to make this decision. (Lummer & Pringsheim 1899, February and November) History teaches above all the important principle that a problem consists in distinguishing between errors of measurement and real disagreement of experimental results and valid theories.

4. Planck speaks here of Wien's law as a "limiting law". Lummer and Pringsheim had recently conceded that even for the energies measured by them at long wavelengths ($12\ \mu \leqq \lambda \leqq 18\ \mu$) for low temperature the "Wien formula can still represent our observations" (Lummer & Pringsheim 1900, pp. 179–80; cf. 1899, p. 224).

5. Date unknown.

6. I.e., one-dimensional oscillator (Planck 1895, p. 290).

7. U is more precisely the energy in the vicinity of the resonator out to distances that are "infinite" compared to the size of the resonator (Planck 1896, p. 161).

8. Planck knew very well in 1899 and March 1900 that he could make only the *negative* assertion: he said he did not find any other function (other than Wien's) which would satisfy his entropy equation (Planck 1899, p. 476; 1900, p. 730).

9. $n\,dU\,.\,n\Delta U\,.\,f(U_n)=n\,.\,dU\Delta U f(U)$

(1) $nf(nU)=f(U).$

Differentiating this functional equation with respect to n gives:

$$U\frac{df(nU)}{d(nU)}=-\frac{1}{n^2}f(U);$$

using (1),

$$\frac{f'(nU)}{f(nU)}=-\frac{1}{nU}$$

and integrating,

$$f(nU)=\frac{\text{const}}{nU}$$

from (1) again:

$$f(U)=\frac{\text{const}}{U}\Rightarrow\frac{d^2S}{dU^2}=-\frac{\alpha}{U}$$

$$\frac{dS}{dU}=-\alpha\{\ln U+C\},\quad C=(\ln\beta+1)$$

$$\frac{1}{\vartheta}=-\alpha\{\ln(\beta eU)\};\quad \frac{1}{\vartheta}\equiv\frac{dS}{dU}$$

since α, β must be, according to W. Wien, functions of λ, which again depends on the velocity of Maxwell's distribution (Planck 1900, 732; Wien, *Ann. Phys.* 1896, **294**, 665), Planck got with $\alpha=(a\nu)^{-1}$ and $\beta=(eb\nu)^{-1}$:

$$\frac{1}{\vartheta}=-\frac{1}{a\nu}\left\{\ln\frac{U}{b\nu}\right\}$$

$$U=b\nu\,.\,\exp\left(-\frac{a\nu}{\vartheta}\right)$$

(Planck 1900, p. 732–3. See note 19.)

10. This discerning remark was justified in 1906 (Planck 1906, p. 218):

(S_t, Σ_t total entropy)

for *one* resonator:

$$dS_t = -\tfrac{3}{5}k\,\frac{dU\,.\,\Delta U}{U(U+h\nu)}$$

for n resonators:

$$d\Sigma_t = -\tfrac{3}{5}k\,\frac{dU_n\,.\,\Delta U_n}{U_n\left(\frac{U_n}{n}+h\nu\right)}$$

and with $d\Sigma_t = \frac{3}{5}\,dU_n\,.\,\Delta U_n\,.\,\frac{d^2S_n}{dU_n^{\,2}}$ (Planck 1906)

$$\Rightarrow \quad \frac{d^2S_n}{dU_n^{\,2}} = -\frac{nk}{U_n\,(U_n+nh\nu)}$$

$$n\,\frac{d^2S_n}{dU_n^{\,2}} = -\frac{nk}{U_n(U+h\nu)} = -\frac{k}{U(U+h\nu)}$$

(assumed in 1900) $nf(U_n, U) = f(U)$

(1901, 555) $nf(U_n, n) = f(U)$

Planck acknowledged in 1901 that he had already called attention to the problem at the Physics Congress at the beginning of August 1900 in Paris, where Otto Lummer and Wilhelm Wien had criticized his conclusion for n resonators based on a single resonator (Planck 1901, p. 554–5; cf. Kangro 1970, p. 220).

11. The principle of "simplicity" is for Planck an important support for his argument; cf. his remarks at the end of the first paper and beginning of the second paper.

12. For small β the expression obviously reduces to

$$\frac{d^2S}{dU^2} = +\frac{\alpha}{U^2}.$$

This corresponds to the case of large values of λT and becomes:

$$\frac{dS}{dU} = -\frac{\alpha}{U}(+\text{const.})$$

$$\equiv \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \qquad U \sim T$$

For large values $\beta \gg U$ we have:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}$$

$$\approx \frac{\alpha}{\beta} \frac{1}{U}$$

which is equivalent to Wien's law.
In December 1900 Planck changed, in consequence of his statistics, the sign:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U(\beta + U)} \qquad \text{(cf. notes 16 and 41)}$$

13. d^2S/dU^2 is the change in entropy increase. Only to the latter did Planck ascribe a physical meaning (March 1900): "the numerical measure of the irreversibility of the process or for the uncompensated transformation of work into heat" (Planck 1900, p. 731). The entropy itself, however—he argued —has no physical meaning.

14. By the time of publication of this paper (October 1900) Planck thus had clearly made the connection with the probability concept, as he confirmed in December (second paragraph of the second paper). Perhaps he never lost sight of this concept, he who is known to have remained in communication with Boltzmann every year previously, for example at the Naturforschertagung in Munich in September 1899.

Already in 1898 Planck had obtained, for the entropy of a resonator vibrating with frequency ν_0, the equation

$$S = \ln U_0$$

(Planck 1898, p. 472). Yet this equation had not appeared again. It would have led to the "Rayleigh term":

$$\frac{d^2S}{dU^2} \sim \frac{1}{U_0^2}$$

Apart from this, logarithmic expressions for the entropy in terms of the variables (T, V) were already common in thermodynamics as was familiar to Planck.

15. The fact that there are two constants (corresponding to the two variables λ and T) was emphasized by Planck especially in his December paper and even earlier, 1898, when he viewed the damping constant σ and the resonator proper frequency ν_0 as characteristic in the expression for the resonator energy (Planck 1898, p. 474).

16.
$$\frac{dS}{dU}=\frac{\alpha}{\beta}\{\ln U-\ln(\beta+U)\}$$
$$\equiv\frac{1}{T}$$
$$\Rightarrow \qquad U=\beta\left\{\exp\left(-\frac{\beta}{\alpha T}\right)-1\right\}^{-1}.$$

Planck can apply his 1899 expressions for the energy-radiation of the field in any direction:

$$K=2\int_0^\infty \bar{K}\,d\nu=\int_0^\infty E_\lambda\,d\lambda$$
$$\Rightarrow \qquad E_\lambda=\frac{2c}{\lambda^2}.\,\bar{K}$$

where $\bar{K}$ = intensity per unit frequency interval of monochromatic polarized radiation in one direction, E_λ = intensity per unit wavelength of monochromatic polarized radiation in one direction, $d\nu\sim(c/\lambda^2)\,d\lambda$.

On the other hand, $\bar{K}$ is connected in the stationary state with the energy U of one resonator by the equation

$$\bar{K}=(\nu^2/c^2)U=U/\lambda^2.$$

Since according to the relation $S=f(U/\nu)=\alpha f_1(U/\beta)$ we have

$$\beta\sim\nu=c/\lambda$$

it follows that

$$E_\lambda\sim(2c^2/\lambda^5)\,\frac{1}{e^{-\beta/\alpha T}-1} \qquad (c=\text{speed of light})$$

and by analogy to the 1899 theory [$E_\lambda=(2c^2b/\lambda^5)\exp(-ac/\lambda T)$]:

$$E_\lambda=(2c^2b/\lambda^5)\,\frac{1}{e^{-bc/\alpha T\lambda}-1}$$
$$=C\lambda^{-5}\{\exp(\bar{c}/\lambda T)-1\}^{-1}. \qquad (\bar{c}=\text{radiation constant})$$

The total energy density (taking all resonances together) would be (1899):

$$\bar{E} = (4\pi/c) \cdot E_\lambda$$
$$= \frac{8\pi cb}{\lambda^5} \frac{1}{e^{-bc/\alpha T\lambda} - 1}$$

(Planck 1899, p. 458, 461, 475; cf. 1901, p. 561).

17. Max Thiesen first modified the Wien distribution equation on the basis of deviations which the values measured up to that date had given (February 1900):

$$E_1 = c_1' \sqrt{\lambda T} \lambda^{-5} \exp(-c_2'/\lambda T).$$

If one retrospectively combines the Wien form (E_2) with the form first proposed in June 1900 by Lord Rayleigh,

$$[E_3] = \tilde{c}_1 \cdot \lambda^{-4} \exp(-\tilde{c}_2/\lambda T)$$

by taking the geometric mean, then one obtains (including the various constants c_1, c_2, c_1', c_2', $\tilde{c}_1$, $\tilde{c}_2$ as determined by the Stefan–Boltzmann law and the displacement law) exactly:

$$E_1 = \sqrt{E_2 E_3}.$$

For this reason Planck, Lummer and Pringsheim as well as Rubens emphasized correctly the relatively good agreement of Thiesen's formula with the observed values in the intermediate region.

18. Not yet discovered.

19. With the help of this form (derivation: Planck 1901, pp. 559–61) of the so-called displacement law Planck could make the comparison $\beta \sim \nu$. The name "displacement law" [*Verschiebungsgesetz*] was introduced for the first time in 1899 by Lummer and Pringsheim, but the law itself is older. In 1887 W. A. Michelson first attempted to give a form $\lambda_m{}^2 \vartheta =$ constant (ϑ = temperature); in 1888 H. F. Weber wrote $\lambda_m = 1/bT$ (where b in general depends on the nature of the substance). W. Wien appealed to this law in his derivation of the transformation formula

$$\vartheta\lambda = \vartheta_0 \lambda_0$$

(1893; and 1894, without assuming equal distribution). Earlier (1890) R. v. Kövesligethy had already published such a form.

Planck's original form,

$$E\,d\lambda = T^5\psi(\lambda T)\,d\lambda$$

(Planck 1901, p. 559) can first be found in a paper of Lord Rayleigh (1898), and then, independently, in a paper of Max Thiesen (1900). Both emphasize that in it ψ depends only on the single variable λT (Rayleigh 1898, p. 522). The form $I \,.\, \lambda^5 = \varphi(\lambda T)$ appeared first in October 1900 in a paper of Joseph Larmor (cf. Kangro 1970, passim).

20. By "Normalspectrum" Planck means the blackbody spectrum; this must be distinguished from the term "normales Spectrum" then also in use, to mean the graph of the energy of a spectrum as a function of the wavelength.

20a. Reference to the announcement in this journal of Planck's speech on December 14, 1900.

21. Cf. note 11. The principle of simplicity can be traced throughout the entire history of physics. Thus for example Lord Rayleigh in 1889 gave on the ground of simplicity the energy distribution function of H. F. Weber preference over other functions (Rayleigh 1889, p. 460). Also J. P. Joule in 1848 used this principle to justify his hypothesis of the rectilinear movement of "atoms", R. E. Clausius in 1879 to support the one fluid hypothesis in electricity.

22. This refers to the equation

$$S = \alpha \,.\, f_1(U/\beta) = \alpha \left\{ \frac{U}{\beta} \ln \frac{U}{\beta} - \left(1 + \frac{U}{\beta}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\beta}\right) \right\}$$

October 1900 derived from:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}.$$

23. The detailed report on the results of measurements of the energy of very long wave radiation contained of course the values already communicated orally to Planck by Rubens on 7 October (note 2).

24. In the 1897 theory for radiation intensity in the medium Planck introduced the average values—in reference to W. Wien—arguing that only these are accessible to physical measurements (Planck 1897, p. 1130). Already in 1898 he

used the time average of the energy U in the neighborhood of a resonator (Planck 1898, p. 459). In 1899, J. Königsberger attempted to save W. Wien's statistics of the velocities of many molecules agitated by radiation against objections by replacing these statistics in the same way by the time-average for a single molecule (Königsberger 1899, pp. 249–50).

25. Several (N) resonators of the same vibration frequency are treated statistically later (see below).

26. Planck called the radiation "natural" since—as he argued—the phenomena of absorption and emission of heat rays indicate that the exciting waves of the radiation field in *nature* are not without connection with the energy U of the resonators. Mathematically this connection will not be guaranteed since certain coefficients of the partial vibrations in the Fourier decomposition of the resonator energy as a function of the field intensity are unknown. So the partial vibrations—as many as possible—(of small amplitude) ought to be reduced on the average to zero. The field radiation should therefore not be considered "synchronized with the resonator", but rather disordered (Planck 1898, p. 469; 1897, pp. 1132–3). "Nature", a favorite concept of Planck, demonstrates the existence of irreversible processes. Nature, he said, decides which connection between the properties (wavelength, amplitude, phase) of the exciting wave and of the "secondary conductor" (= Hertzian resonator) exist (Planck 1895, p. 295).

27. Penetrable by heat.

28. Planck, like earlier theoreticians (e.g. E. Lommel, 1871) but unlike the experimentalists, uses the frequency instead of the wavelength (cf. also J. Stoney, 1871).

29. I.e., without considering the energy in the "medium of the propagating radiation".

30. Modern value: $h = 6{\cdot}626 \times 10^{-27}$ erg sec.

Planck's calculation: The difference between the two measured values S_{t_1}, S_{t_2} of the energy radiated per second into the air by the same cubic centimeter of a black body at two different temperatures, say $t_2 = 100°$ and $t_1 = 0°$, is compared with the total energy density in space,

$$\int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

which gives:

(1) $$\frac{4(S_{100} - S_0)}{c(T_2{}^4 - T_1{}^4)} = \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \sum_1^\infty \frac{1}{\nu^4}$$

(c = speed of light).

From the transcendental equation obtained by calculating the energy u at the wavelength where it is a maximum, he finds

(2) $$\lambda_m = \frac{ch}{Tk\beta}$$

where $\beta = 4{\cdot}9651 \ldots$ From (1) and (2) and from a measured value of λT there follows:

$$h = 6{\cdot}55 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$$

$$k = 1{\cdot}346 \times 10^{-16} \text{ erg/deg}$$

(Planck 1901, pp. 561–63). The modern value of k is $1{\cdot}3805 \times 10^{-16}$ erg/deg.

Theoretically one must have—contrary to Planck's lifelong opinion (first stated in 1901, pp. 822–23)—

$$h \neq b \quad \text{and} \quad k \neq b/a$$

(cf. Kangro 1970, pp. 144–47; for b, a see note 1).

31. This states in words the equation:

$$\epsilon = h\nu.$$

The expression "energy quantum" for ϵ was first coined by Einstein (1905). Planck first spoke of a quantum of action h in 1906, yet there was still no mention of a "quantum hypothesis" even at this time, to say nothing of a "quantum theory". In the following years Planck, referring to the phase space of J. W. Gibbs, emphasized the quantity of action, whereas Einstein preferred to speak of energy.

32. This postulate was never used again. L. Boltzmann had suggested a similar approximation in 1877 in order to approximate a continuum by the statistics of a set of discrete energy values (L. Boltzmann 1878, pp. 393–94).

He used discrete energy values as early as 1872 and pointed explicitly to the fact that the method of approximating continuous quantities by discrete quantities is based on a

well-established tradition (Lagrange, Stefan, and Riemann) (Boltzmann 1909, vol. 1, p. 347; for English translation see S. G. Brush, "Kinetic Theory", Oxford, 1966, vol. 2, pp. 117–132). The idea is even older; it is found for example in the geometric derivation of the law of gravity by Isaac Beeckman (1618).

33. "Complexion", according to Boltzmann, is a method of distributing integer multiples p of the energy ϵ which belong to a given total energy $E=\lambda\epsilon$ among n molecules. Boltzmann considered the distribution of energy elements ϵ, 2ϵ ... $p\epsilon$ in such a way that w_0 ... w_p molecules have 0 ... $p\epsilon$ energy. A particular distribution k has

$$P_k=\frac{n!}{(w_0)!(w_1)!}\cdots$$

permutations. For *this* distribution of states the probability is defined by Boltzmann as P_k/J, where J is the sum $\sum_k P_k$ of all possible distributions:

$$J=\frac{(\lambda+n-1)!}{(n-1)!\,\lambda!}. \quad \text{(Boltzmann)}$$

In contrast to Boltzmann, Planck left out the first step and defined at once the number of complexions of *all* state distributions as the "number of all possible complexions":

$$\frac{(N+P-1)!}{(N-1)!\,P!}$$

this expression corresponding to Boltzmann's J (cf. Klein 1962, p. 473).

34. Planck applied Stirling's formula in first approximation. If one wished to take account of e^{-n} as well as $n^{1/2}$, then under the assumption $N\gg P$ there would be no change in Planck's approximation. $N>P$ is valid for $\lambda T<20760\,\mu$ deg, and thus even for all the energies of quartz residual rays measured by Rubens and Kŭrlbaum ($\lambda=8{\cdot}5\,\mu$, $T<1800°$K). However, Boltzmann himself used a simplification to calculate his J just for the opposite assumption, namely $\lambda\gg n$ (Boltzmann 1878, 399).

35. After the distribution of the *other* E_k among the individual groups of resonators k with frequency ν_k, the statistics must be. according to Planck's idea, determined anew for each group of resonators.

36. Therefore he did not—as later, in 1901—average the total energy of all resonators but only that of each group of resonators.

37. See note 16; according to this set

$$u = \frac{4\pi K}{c}$$

$$= \int_0^\infty \bar{u}\, d\nu$$

38. Thus the energy of the radiation field is included as part of the energy U in the neighbourhood of the resonator and is "analyzed" by the resonator (Planck 1898, p. 461).

39. Boltzmann writes the entropy, which he defines as $\int dQ/T$ (where "T is the average kinetic energy of a gas molecule"), in the form

$$\int \frac{dQ}{T} = \tfrac{2}{3}\,\Omega$$

where Ω, the measure of permutability, is proportional to the logarithm of the permutability P (essentially to its denominator), and therefore to

$$-\sum_{a,b,c\ldots} w_{abc\ldots} \ln w_{abc\ldots}$$

Planck reduces it to the entropy as he has defined it:

$$\int \frac{dQ}{T} = \tfrac{2}{3} \ln P$$

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} = R\omega \ln P = \mathrm{k} \ln P$$

where $T = \frac{3}{2} R\vartheta\omega$, ϑ = temperature, $\omega = m_{\text{atom}}/M_{\text{gram-atom}}$ (Planck 1901, p. 564–65).

40. Avoiding the procedure of maximization.

41. This expression for $u_\nu\, d\nu$ has probably been obtained from the form statistically calculated for U before (cf. 1901, 556–558):

Using $$R \approx \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P} \quad \text{and} \quad U_n = P\epsilon = NU$$

the equation $S_N = k \ln R$ leads to:

$$S_N = kN\left\{\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right)\ln\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right)-\frac{U}{\epsilon}\ln\frac{U}{\epsilon}\right\},$$

which implies:

$$S = \frac{S_N}{N} \quad (\epsilon = h\nu)$$

$$\frac{dS}{dU} \equiv \frac{1}{\vartheta}$$

$$U = h\nu\{\exp(h\nu/k\vartheta)-1)\}^{-1}$$

(Planck 1901, p. 561). Thus it is certain that Planck knew U in December 1900; in October, however, he knew it only up to a constant factor k (and h).

42. Therefore known already in October to Planck (see note 19).

43. Not until 1913 did Planck refer back again to Boltzmann's logarithm of the denominator of the permutation number, i.e. to the quantity which Boltzmann essentially had equated to the entropy

$$-\sum w_n \ln w_n,$$

in order to compute from it by two *different* constraints first the Maxwell velocity distribution, then the radiation energy distribution function:

Constraints:

1. Gas and radiation $$\sum_1^\infty \delta w_n = 0$$

2. Ideal gas: $$\sum_1^\infty E_{\text{kin}}^{(n)}\, \delta w_n = 0$$

   Radiation: $$\sum_1^\sigma (n-\tfrac{1}{2})\, \delta w_n = 0$$

(Boltzmann 1878, p. 402, 427–8; Planck 1919, pp. 122–3, 127 139).

44. Modern value (1971): $m_H{}^+ = 1{\cdot}67 \times 10^{-24}$ g.

45. Modern value (1971): $6{\cdot}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}. Planck interpreted Meyer's results incorrectly. For Meyer spoke of "640 trillion molecules per mg" of hydrogen. This number, however, corresponds to

$$N = 640 \times 10^{18} \times 10^3 \times 2{\cdot}016$$
$$= 1{\cdot}29 \times 10^{24} \text{ molecules mol}^{-1}.$$

Others in Meyers' time also used such nearly doubled values for the molecule number.

46.
$$N = \frac{p}{RT}\frac{1}{\omega}$$
$$= \frac{p}{RT}\frac{M}{m}$$
$$= \frac{n}{V}$$

$$p = l_{Hg} \cdot \rho_{Hg}$$
$$= 76 \,.\, 13{\cdot}595 \,.\, 981 \text{ gcm}^{-1}\text{ s}^{-2}$$
$$= 1\,013\,500 \text{ gcm}^{-1}\text{ s}^{-2}$$

where $\omega = m/M$ (see above), $pV = RT$, V = molar volume, n = number of molecules in a mol, p = 1 at. of pressure at 0°C, l_{Hg} = length of the corresponding mercury column, ρ_{Hg} = specific gravity ($= d_{Hg} \,.\, g$), g acceleration of gravity at earth's surface.

47. ϵ (Faraday's constant) $= 1{\cdot}29 \times 10^{10}$ c.g.s. (Richarz and Thomson)

$$[= 96{,}100 \text{ coulombs mol}^{-1}]$$

Modern value (1971): 96,487 coulombs mol^{-1}.

The modern value (1971) for e is $4{\cdot}803 \times 10^{10}$ c.g.s.; thus Planck's value was by far the most accurate one known up to 1900.

48. Planck referred to the mass of the hydrogen atom m and the elementary quantum of electricity e by the collective names "elementary quanta of matter and electricity" (1901).

Sources

(See pp. 30–31, "Quellen", for full titles of German-language articles)

Boltzmann, L., *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* 1878, **76** (2. Abt.), 373–435.

——, "Wissenschaftliche Abhandlungen", 3 vols., Leipzig, 1909, reprinted by Chelsea Pub. Co., New York, 1968.

Haar, D. ter, "The Old Quantum Theory", Oxford: Pergamon Press, 1967.

Hettner, G., *Naturwissenschaften*, 1922, **10**, 1033–38.

Kangro, H., "Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes", Wiesbaden: F. Steiner, 1970. English language version in the press. London: Taylor & Francis Ltd, 1973.

Klein, M. J., Max Planck and the beginnings of the quantum theory, *Archive for History of Exact Sciences*, 1962, **1**, 459–479.

——, Planck, entropy, and quanta 1901–1906, *The Natural Philosopher*, 1963 **1** 83–108.

——, Thermodynamics and quanta in Planck's work, *Physics Today*, November 1966, **19**, 11, 23–32.

Königsberger, J., *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 1899, **1**, 247–252.

Lummer, O., and Pringsheim, E., *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, February 1899, **1**, 23–41.

——, and ——, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, November 1899, **1**, 215–235.

——, *and* ——, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 1900, **2**, 163–180.

Planck, M., *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. Wiss.*, 1895, 289–301.

——, *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. Wiss.*, 1896, 151–170.

——, *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. Wiss.*, 1897, 1122–45.

——, *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. Wiss.*, 1898, 449–476.

——, *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. Wiss.*, May 1899, 440–480.

——, *Annalen der Physik*, March 1900, **306** [=series 4, vol. **1**], 719–737.

——, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, October 1900, **2**, 202–204.

——, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, December 1900, **2**, 237–245.

——, *Annalen der Physik*, January 1901, **309** [=series 4, vol. **4**], 553–563.

——, *Annalen der Physik*, January 1901, **309** [=series 4, vol. **4**], 564–566.

——, *Annalen der Physik*, October 1901, **311** [=series 4, vol. **6**], 818–831.

——, "Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung", Leipzig: J. A. Barth, 1906.

——, "Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung", 3rd ed. corresponding to the 2d., Leipzig: J. A. Barth, 1919. [English translation: "The Theory of Heat Radiation", New York: Dover Pub., Inc., 1959.]

Lord Rayleigh, On the character of the complete radiation at a given temperature, *Phil. Mag.* [series 5], 1889, **27**, 460–469; reprinted in his "Scientific Papers", New York: Dover Pubs., Inc., 1964, vol. III, 268–276.

Rubens, H., and Michel, G., *Physikalische Zeitschrift*, 1921, **22**, 569–577.